ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE
STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG
VON

ARRHENIUS-STOCKHOLM, BECKMANN-BERLIN, BERTHELOT-PARIS, BREDIG-KARLSRUHE, BRÜHL-HEIDELBERG, COHEN-UTRECHT, GOLDSCHMIDT-KRISTIANIA, GULDBERG-KRISTIANIA, GUYE-GENF, HABER-BERLIN, HANTZSCH-LEIPZIG, HORSTMANN-HEIDELBERG, LANDOLT-BERLIN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LEHMANN-KARLSRUHE, MENDELEJEFF-ST. PETERSBURG, MENSCHUTKIN-ST. PETERSBURG, L. MEYER-HEIDELBERG, V. MEYER-HEIDELBERG, NERNST-BERLIN, NILSON-STOCKHOLM, NOYES-PASADENA, PETTERSSON-STOCKHOLM, PFAUNDLER-GRAZ, RAMSAY-LONDON, RAOULT-GRENOBLE, RICHARDS-CAMBRIDGE, SCHIFF-MODENA, SPRING-LÜTTICH, STOHMANN-LEIPZIG, THOMSEN-KOPENHAGEN, THORPE-LONDON, WAAGE-KRISTIANIA, WALDEN-ROSTOCK, WEGSCHEIDER-WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

102. BAND, 2. HEFT
MIT 13 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1922

Ausgegeben am 31. August 1922

Inhalt.



Diesem Heft liegt ein Prospekt bei mit einer Einladung zum Beitritt als Mitglied einer zu gründenden „Kolloidchemischen Gesellschaft."

Gitterenergien und Ionisierungsarbeiten anorganischer Verbindungen.

4. Mitteilung über Ioneneigenschaften und chemische Tatsachen[1]).

Von

H. G. Grimm.

(Eingegangen am 27. 5. 22.)

Inhalt.

Einleitung.

Es ist bekannt, dass man bei den thermochemischen Untersuchungen immer wieder auf Regelmässigkeiten im Verlauf der Bildungswärmen stiess, die häufig durch Ausnahmen unterbrochen wurden. Ein allgemeineres Gesetz über Zusammenhänge der Bildungswärmen mit der Stellung der Elemente im periodischen System liess sich jedoch nicht erkennen. Heute kann man die etwas undurchsichtige Grösse der

[1]) 1. Mitteilung: Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 353—394 (1921); 2. Mitteilung: Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 75 (1922); 3. Mitteilung, Zeitschr. f physik. Chemie **101**, 403 (1922); Ergänzungen zur 1. Mitteilung ebenda, S. 410.

Bildungswärme mit M. Born in einfachere Faktoren zerlegen, und es soll hier nachgewiesen werden, dass für eine andere Grösse, die Gitterenergie, allgemein gültige Regeln aufgestellt werden können. Dabei wird es möglich, auch die Regelmässigkeiten der Bildungswärmen und die Ausnahmen von den Regeln auf ihre Bedeutung zu untersuchen.

In der vorliegenden Arbeit wird im wesentlichen ein möglichst vollständiges Material über Gitterenergien zusammengestellt, das in der unmittelbar folgenden Mitteilung über „Zusammenhänge zwischen Bildungswärmen, Gitterenergien und Ioneneigenschaften" näher untersucht werden soll. Die in dieser ersten Mitteilung vorgenommenen Berechnungen von Gitterenergien stützen sich unter anderem auf neuere Messungen P. Knippings über die Ionisierungsarbeiten gasförmiger Halogenwasserstoffe. Diese Messungen gestatten für eine ganze Reihe von Stoffen Gitterenergien zu berechnen, die sich lediglich auf experimentelle Daten gründen; für eine Reihe weiterer Halogenide ermöglichen sie wenigstens die Berechnung der Differenzen der Gitterenergien verschiedener Halogenide mit gleichem Kation, was bisher nicht möglich war. Ausser diesen Differenzwerten werden alle durch die Kenntnis der Ionisierungsspannungen und Verdampfungswärmen der Metalle zugänglichen Werte von Stoffen berechnet, bei denen das Kation variiert, das Anion festgehalten wird.

I. Die Grundlagen der Berechnung.

1. Die thermochemischen Grössen.

Die Bildungswärme Q einer Verbindung beim Zusammentritt aus den Elementen hängt mit der Gitterenergie U einer festen und der Ionisierungsarbeit $U_{()}$ einer gasförmigen Verbindung durch den von M. Born[1]) eingeführten Kreisprozess zusammen, den K. Fajans[2]) durch Beiziehung der Lösungswärme L und Einführung der Hydratationswärme W gasförmiger Ionen, F. Haber durch die Sublimationswärme $S_{[\,]}$ der Salze, ergänzt hat. Der Kreisprozess[3]) ist in folgendem, sich an F. Haber[1]) anlehnenden Schema enthalten:

---

[1]) M. Born, Verh. d. d. Physik. Ges. **21**, 13, 679 (1919); F. Haber, Verh. d. d. Physik. Ges. **21**, 750 (1919).

[2]) K. Fajans, Verh. d. d. Physik. Ges. **21**, 539, 714 (1919).

[3]) Hierin bedeuten: $[M]$ = 1 Grammatom festes Metall, (X_2) = 1 Mol gasförmiges Halogen, $S_{[MX]}$ = die Sublimationswärme von 1 Mol festem Salz, S_M = die Sublimationswärme von 1 Grammatom Metall, J_M = die Ionisierungsarbeit von 1 Grammatom Metall, D_X = die Dissoziationswärme und E_X = die Bildungswärme des Ions aus Atom und Elektron (Elektronenaffinität) des gasförmigen Metalloids pro Grammatom. Q, L und U beziehen sich auf 1 Mol. Die Vorzeichen ergibt Schema (1).

$$\left.\begin{array}{ccccc}
[M] + {}^1\!/_2(X_2) & \xrightarrow{\quad Q \quad} & [MX] & \xrightarrow{\quad L \quad} & M^+_{aq} + X^-_{aq} \\
\uparrow S_M + D_X & (MX) \nearrow S_{[MX]} & \uparrow U & & \nearrow W_{M^+} + W_{X^-} \\
& \nwarrow U_{()} & & & \\
(M) + (X) & \xleftarrow[\,-E_X\,]{\quad J_M \quad} & (M^+) + (X^-) & &
\end{array}\right\} \quad (1)$$

Die Darstellung bezieht sich auf einwertige Metalle und ist bei mehrwertigen leicht zu ergänzen. Die Pfeilrichtung gibt an, in welcher Richtung bei der Systemänderung nach aussen Wärme abgegeben wird; diese wird positiv gerechnet.

Von den Grössen des Kreisprozesses sind die Q- und L-Werte bei Zimmertemperatur aus den thermochemischen Messungen bekannt. $D_X - E_X$ (es ist nur die Differenz der beiden Grössen erforderlich) lässt sich nur ermitteln, wenn für das betreffende Halogen der U-Wert einer Verbindung direkt gemessen ist, in der J_M und S_M des Kations bekannt sind. Das ist der Fall bei den Bestimmungen der Ionisierungsarbeit $U_{()}$ von HCl, HBr, HJ, HCN nach der Methode der Stossionisation durch P. Knipping[1]). Foote und Mohler[2]) hatten die gleiche Grösse am HCl schon früher ermittelt. Die S_M und J_M Werte sind nur bei den Elementen der 1. und 2. Gruppe des Systems bekannt, bzw. zu schätzen und nur für die Halogenide dieser Elemente lassen sich die gesuchten Absolutwerte von U berechnen; für die anderen sind nur die Differenzen ΔU von Halogeniden des gleichen Kations bestimmbar. Der Einheitlichkeit halber sollen zunächst nur Differenzen der Gitterenergien berechnet werden, da der Übergang zu den schon berechenbaren Absolutwerten dann leicht ist.

2. Die Formeln zur Berechnung der Differenzen der Gitterenergien.

Zu berechnen sind die Differenzen der Gitterenergien von Stoffen, die ein Ion gemeinsam haben, und deren entgegengesetzt geladenes Ion variiert wird. Als variable Ionen werden untersucht:

a) Einwertige Anionen: F^-, Cl^-, Br^-, J^-, $(CN)^-$;

b) Zweiwertige Anionen: O^{--}, S^{--}, Se^{--}, Te^{--};

c) Einwertige Kationen: H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Cu^+, Ag^+, Hg^+, Tl^+;

---

[1]) P. Knipping, Zeitschr. f. Physik **7**, 328 (1921).

[2]) P. D. Foote und F. L. Mohler, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1832 (1920).

d) Zweiwertige Kationen: Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}, Pb^{++}.

Bei Variation gleichwertiger Anionen lautet die leicht aus dem Kreisprozess abzulesende Formel:

$$\frac{U_{M'X_m} - U_{M''X_m}}{m} = \frac{Q_{M'X_m} - Q_{M''X_m}}{m} + (D_{X'} - E_{X'}) - (D_{X''} - E_{X''}), \quad (2)$$

in der m die Zahl der Halogenatome im Molekül bedeutet. Man sieht also, dass die gesuchten $\varDelta U$-Werte zu erhalten sind, wenn man zu den $\varDelta Q$-Werten die vier vom Kation unabhängigen Konstanten:

$$(D_{X'} - E_{X'}) - (D_{X''} - E_{X''}) = B_{X'X''} \quad (3)$$

addiert. Bei Variation der Kationen lautet die Gleichung entsprechend:

$$\frac{U_{M'_m X} - U_{M''_m X}}{m} = \frac{Q_{M'_m X} - Q_{M''_m X}}{m} + B_{M'M''}, \quad (4)$$

worin

$$B_{M'M''} = J_{M'} - J_{M''} + S_{M'} - S_{M''} \quad (5)$$

ist, und m die Anzahl der Metallatome pro Molekül bedeutet.

a) Einwertige Anionen[1]).

Die Messungen P. Knippings ergaben folgende Werte für die Ionisierungsarbeiten gasförmiger Verbindungen in k cal. pro Mol: $U_{(HCl)} = 332 \pm 7$, $U_{(HBr)} = 318 \pm 7$, $U_{(HJ)} = 309 \pm 7$, $U_{(HCN)} = 358 \pm 7$.

Die Einsetzung dieser Zahlen in den Kreisprozess ergibt:

$$\left.\begin{aligned} E_{Cl} - D_{Cl} &= 41{\cdot}5 \pm 10\, k \text{ cal.} \\ E_{Br} - D_{Br} &= 45{\cdot}6 \pm 10\, k \text{ cal.}^{2)} \\ E_J - D_J &= 44{\cdot}0 \pm 10\, k \text{ cal.}^{2)} \\ E_{(CN)} - D_{(CN)} &= -1{\cdot}2 \pm 10\, k \text{ cal.} \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Die Unsicherheit von 10 k cal. setzt sich zusammen aus dem Fehler von 7 k cal. der $U_{(HX)}$-Werte, dem Fehler von etwa 2·5 k cal. in der Dissoziationswärme von 1 Grammatom Wasserstoff und der Unsicherheit von Q. Die Berechnung der verschiedenen Werte für $B_{X'X''}$ ergibt nach (3) und (6):

$$B_{ClBr} = 4{\cdot}1; \quad B_{BrJ} = -1{\cdot}6; \quad B_{J(CN)} = -45{\cdot}2. \quad (7)$$

---

[1]) Vgl. Einteilung S. 115.

[2]) Aus diesen Zahlenwerten berechnet Knipping $E_{Br} = 68$ und $E_J = 61$ in guter Übereinstimmung mit den aus optischen Daten entnommenen Zahlen von Franck $E_{Br} = 67{\cdot}5$ und $E_J = 59{\cdot}2$ k cal. (J. Franck, Zeitschr. f. Physik **5**, 428 [1921]). Der neue Wert für $D_{Cl} = 35$ k cal., den v. Wartenberg und F. A. Henglein (Ber. d. d. chem. Ges. **55**, 1003 [1922]) bestimmten, ergibt mit (6) $E_{Cl} = 76{\cdot}5$ k cal.

Aus (2) geht hervor, dass die B-Werte nur mit den Fehlern der Differenzen der U- und Q-Werte behaftet sind. Die $\Delta U_{(HX)}$-Werte sind zufolge freundlicher Privatmitteilung von Herrn P. Knipping nur mit einer Unsicherheit von etwa 2 k cal. behaftet, die ΔQ-Werte mit einer Unsicherheit, die mit Ausnahme von HCN sicherlich unter $^1/_2$ k cal. liegt. Die auf den H_2 bezüglichen Grössen sind bei der Differenzbildung ganz herausgefallen. Die Unsicherheit von B ist daher $\pm 2{\cdot}5$ k cal.

Da die Ionisierungsarbeit von HF nicht gemessen ist, kann $E_F - D_F$ einstweilen nur folgendermassen berechnet werden: Es wird in (2) der theoretische, aus der Bornschen Theorie berechnete Wert für $U_{MF} - U_{MCl}$ eingesetzt (worin $M = Na$ bzw. K), und daraus B_{FCl} bestimmt. Dass die theoretischen ΔU-Werte in andern Fällen einigermassen mit den empirischen übereinstimmen, wird in Abschnitt III, 3, Tabelle 16, nachgewiesen. Mit folgenden Zahlen:

$$Q_{NaF} - Q_{NaCl} = 12{\cdot}84 \quad \text{und} \quad Q_{KF} - Q_{KCl} = 5{\cdot}25 \text{ (Tabelle 4)}$$

$$U_{NaF} - U_{NaCl} = 38{\cdot}7\ (40{\cdot}4) \quad \text{und} \quad U_{KF} - U_{KCl} = 27{\cdot}8\ (33{\cdot}2)\ ^{1)}$$

ergibt sich:

$$B_{FCl} = 25{\cdot}9\ (27{\cdot}6) \quad \text{und} \quad 22{\cdot}3\ (27{\cdot}9)$$

im Mittel $+ 26$ k cal. Daraus erhält man mit (3): (7a)

$$E_F - D_F = 15{\cdot}5\ k \text{ cal.}$$

Born[2]) fand unter Benutzung der von Born und Bormann[3]) theoretisch berechneten Gitterenergie des CaF_2:

$$E_F - D_F = 26\ k \text{ cal.}$$

b) Zweiwertige Anionen der 6. Gruppe.

Da die Ionisierungsarbeiten von Verbindungen mit Ionen der 6. Gruppe, etwa von H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te, nicht bekannt sind, fehlt die Möglichkeit, auch hier die Grösse $E_X - D_X$ hypothesenfrei zu berechnen. Born und Gerlach[2]) haben aus den theoretisch berechneten Gitterenergien von ZnS und PbS, von MgO und CaO[4]) die entsprechenden Grössen auszurechnen versucht. Sie erhalten für

---

1) K. Fajans und K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Physik **2**, 326 (1920). Die eingeklammerten Werte in (7a) beziehen sich auf die theoretischen Werte von Fajans und Herzfeld, während die anderen aus der ursprünglichen Bornschen Theorie folgen.

2) M. Born Verh. d. d. Physik. Ges. **21**, 679 (1919).

3) E. Bormann, Zeitschr. f. Physik **1**, 55 (1920).

4) Der Wert von $E_0 - D_0$ aus CaO weicht stark von dem aus MgO berechneten ab, doch steckt in der Rechnung eine ganz unsichere Schätzung für die Kompressibilität von CaO, für die bei MgO, PbS, ZnS Messungen vorliegen.

$E_S - D_S$ aus ZnS: $-21\,k$ cal., aus $PbS - 24\,k$ cal.,
für $E_0 - D_0$ aus $MgO - 118 \pm 31\,k$ cal.

Macht man die gleiche Rechnung für die *Se*- und *Te*-Verbindungen von *Pb* und *Zn*, so erhält man für

B_{SSe} 17 bzw. 20, rund $20\,k$ cal.,
B_{SeTe} 29 bzw. 36, rund $30\,k$ cal.

Für B_{OS} ergeben die Born-Gerlachschen Zahlen rund $100\,k$ cal. Mit diesen Zahlen fügen sich die $\varDelta U$-Werte der Verbindungen mit Anionen der 6. Gruppe (*O*, *S*, *Se*, *Te*) gut in die Regelmässigkeiten ein, die in der folgenden Arbeit für Substanzen mit Ionen der 7., 1. und 2. Gruppe besprochen werden. Infolge der Unsicherheiten der Unterlagen wird jedoch kein weiterer Gebrauch von den *B*-Werten gemacht.

c) Einwertige Kationen.

Zur Berechnung von Gleichung (5)

$$B_{M'M''} = J_{M'} - J_{M''} + S_{M'} - S_{M''}$$

ist die Kenntnis der Ionisierungsarbeiten J und der Sublimationswärmen S nötig. Dieselben sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Ionisierungsarbeiten für einwertige Ionen pro Mol. berechnen sich nach der Formel[1])

$$J = Nhc\nu \cdot 0{\cdot}239\,k \text{ cal.} = 2{\cdot}835\,\nu\,k \text{ cal.} \qquad (8)$$

ν ist die Wellenzahl pro cm, die dem Spektralterm $1{\cdot}5\,S$ entspricht. Die Sublimationswärmen der Alkalimetalle hat kürzlich v. Wartenberg[2]) aus den von O. Ruff und O. Johannsen[3]) bestimmten Siedepunkten (T_S) nach der Formel

$$\lambda = T_S \cdot 7{\cdot}4 \log T_S \qquad (9)$$

berechnet, worin λ die mit der Sublimationswärme beinahe identische innere Verdampfungswärme bedeutet. Für die Zunahme der Verdampfungswärmen vom Siedepunkt bis zum Schmelzpunkt setzt er einen Zuschlag von $3\,k$ cal. an, der hier durch die Korrekturen ersetzt wurde, die Fajans und Sachtleben[4]) unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmen und der Schmelzwärmen ausgerechnet haben. Für H_2 wurde an Stelle von S die Dissoziationswärme D_H eingesetzt; den S-Wert für *Li* gewinnt v. Wartenberg aus dem geschätzten

---

1) Siehe etwa W. Gerlach, Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie, Braunschweig, 1921, S. 139. — Als Umrechnungsfaktor auf Kcal. wurde der Wert von F. Henning (Ann. d. Physik **58**, 759 (1919) 1 cal$_{15^0}$ = $4{\cdot}1842 \cdot 10^7$ erg benützt.

2) H. v. Wartenberg und H. Schulz, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 572 (1921).

3) O. Ruff und O. Johannsen, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3603 (1905).

4) K. Fajans und K. Sachtleben, Privatmitteilung.

Tabelle 1.

	H	*Δ*	*Li*	*Δ*	*Na*	*Δ*	*K*	*Δ*	*Rb*	*Δ*	*Cs*
ν	109677·69		43434		41445		35006		33685		31407
J_1	311·0	*187·9*	123·1	*5·6*	117·5	*18·3*	99·2	*3·8*	95·5	*6·5*	89·0
S	40·5	ca. *—9·5*	ca. 50	ca. *20*	30·0	*3·1*	26·9	*2·4*	24·5	*0·6*	23·9
B		178·4		25·6		21·4		6·2		7·1	

	Na	*Δ*	*Cu*	*Δ*	*Ag*	*Δ*	*Hg*	*Δ*	*Tl*
ν	41445		62306		61093		84180		(7·3 Volt)
J_1	117·5	*— 59·2*	176·7	*3·4*	173·2	*— 65·5*	238·7	*70·5*	168·2
S	30·0	*— 53·4*	83·4	*20·1*	63·3	*48·0*	15·32	*—26·3*	41·6
B		—112·6		23·5		—17·5		44·2	

Siedepunkt 1800° abs. Die Verdampfungswärme von *Cu*, *Ag* ist von Greenwood[1]) die von *Hg* von Knudsen[2]) die von *Tl* durch v. Wartenberg[3]) gemessen und ebenfalls von Fajans und Sachtleben auf Zimmertemperatur umgerechnet. Die Genauigkeit der *S*-Werte dürfte nicht sehr gross sein, da R. Ladenburg und R. Minkowski sowie F. Haber und W. Zisch[4]) kürzlich durch direkte Messung λ_{Na} für $T = 0$ zu 25·9 ± 2% k cal. gefunden hat; die für die Ermittlung der ΔU-Werte allein gebrauchten Differenzen dürften hinreichend genau sein.

d) Zweiwertige Kationen.

Bei zweiwertigen Kationen ist J_M die Arbeit, die zur Erzeugung eines zweifach geladenen Ions nötig ist. Sie berechnet sich nach der Formel

$$J_M = Nhc(\nu_{1\cdot5S} + \nu_{1\cdot5\mathfrak{S}})\,0{\cdot}239 \tag{8a}$$

1·5 *S* (Grenze des Bogenspektrums) entspricht der Ablösung des ersten, 1·5 $\mathfrak{S}$ (Grenze des Funkenspektrums) der Ablösung des zweiten Elektrons. Bei *Hg* und *Pb* kennt man nur 1·5 *S*, bei *Ba* nur 1·5 $\mathfrak{S}$; benutzt man jedoch, wie dies kürzlich Born und Gerlach bei *Pb* taten, die Regel von Fuës[5]), dass $\frac{1{\cdot}5\mathfrak{S}}{1{\cdot}5S} \sim 2$ (siehe Tabelle 2), so kann man J_M

[1]) H. C. Greenwood, Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 484 (1911).

[2]) M. Knudsen, Ann. d. Physik **29**, 179 (1909).

[3]) H. v. Wartenberg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **56**, 320 (1908).

[4]) R. Ladenburg und R. Minkowski, Zeitschr. f. Physik **6**, 161 und **8**, 137 (1921). F. Haber und W. Zisch, Zeitschr. f. Physik **9**, 302 (1922).

[5]) E. Fuës, Ann. d. Physik **63**, 1 (1920).

Tabelle 2.

	Mg	Δ	*Ca*	Δ	*Sr*	Δ	*Ba*
ν 1·5 S	61660		49300		45900		?
ν 1·5 $\mathfrak{S}$	121270		95700		88830		80650
J_1	518·7	*107·6*	411·1	*29·1*	382·0	*39·0*	(343·0)
S	(50)	ca. *15*		?		?	
B		ca. 123		29 $+ \Delta S$		39 $+ \Delta S$	
$\frac{1{\cdot}5\,\mathfrak{S}}{1{\cdot}5\,S}$	1·97		1·94		1·93		

	Mg — *Zn*	*Zn*	Δ	*Cd*	Δ	*Hg*	Δ	*Pb*
ν 1·5 S		75760		72540		84180		7·93 Volt
ν 1·5 $\mathfrak{S}$		159000		151000		?		
J_1	*—146·9*	665·6	*31·8*	633·8	(— *82*)	(716)	(*168*)	(548·3)
S	*+14*	35·8	*4·6*	31·2	*15·9*	15·3	— *42·1*	57·4
B	— 133		36·4		— 66		126	
$\frac{1{\cdot}5\,\mathfrak{S}}{1{\cdot}5\,S}$		2·10		2·08				

auch für diese Elemente schätzen. Die nur geschätzten Werte sind in Tabelle 2 eingeklammert. Die Sublimationswärmen S von *Zn* und *Pb* haben Fajans und Sachtleben nach Messungen Greenwoods[1]) auf 20° C. umgerechnet. S_{Mg} wurde von Born und Gerlach nach der Formel von de Forcrand[2]) aus dem nur sehr unsicher bekannten Siedepunkt geschätzt. S_{Cd} wurde mit v. Wartenbergs Formel (9), die die gemessenen Verdampfungswärmen von *Zn* und *Hg* gut wiedergibt, mit $T_S = 1051°$ berechnet und nach Möglichkeit auf Zimmertemperatur korrigiert.

Von *Ca*, *Sr*, *Ba* sind die Schmelzpunkte nur teilweise, die Siedepunkte und Verdampfungswärmen überhaupt nicht bekannt. Man kann nach den spärlichen Literaturangaben über die Schmelzpunkte vermuten, dass die Differenzen der Sublimationswärmen klein gegenüber den Differenzen der Ionisierungsarbeiten sein werden, so dass in

$$B_{M'M''} = \Delta J + \Delta S$$

1) Greenwood, loc. cit.

2) de Forcrand, Compt. rend **132**, 879 (1901).

wenigstens Grössenordnung und Gang bekannt sind. In Tabelle 2 ist auffallend, dass $B_{Cd\,Hg}$ negativ wird, während sonst in den bekannten Fällen das Metall mit kleinerer Ordnungszahl höhere *J*- und *S*-Werte aufweist.

II. Berechnung der Differenzen der Gitterenergien aus den Bildungswärmen.

1. Einteilung der Bildungswärmen nach den Ioneneigenschaften.

Das benutzte Material über Bildungswärmen wurde derartig zusammengestellt, dass sich in jeder der folgenden Tabellen 4—9 die Verbindungen vorfinden, deren eines Ion konstant gehalten wird, während das andere Ion variiert wird. So werden z. B. alle Verbindungen *MX* verglichen, in denen *M* ein beliebiges, festgehaltenes Kation und *X* ein Element der Reihe *F*, *Cl*, *Br*, *J* ist. Bei den variierten Ionen hat man sodann zu unterscheiden nach Radius, Struktur und Ladung, wie sich das aus Tabelle 3 ergibt, in der die Ioneneigenschaften in verschiedener Weise variiert werden, um das Material für die Diskussion in der folgenden Arbeit vorzubereiten.

Tabelle 3.

Ladung	Struktur, Zahl u. Verteilung d. Elektronen		Radius	Beispiel der variablen Ionen	Tabelle
	innen	aussen			
gleich	versch.	gleich	steigt charakteristisch	F^-, Cl^-, Br^-, J^-	4, 5
				Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+,	6
				Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}	8
			steigt	Cu^+, Ag^+	7
			steigt	Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}	9
gleich	versch.	versch.	—	H^+, Li^+, Na^+, Cu^+, Hg^+, Tl^+	6, 7
				NH_4^+ und K^+	
				CN^- und J^-	4
				Be^{++}, Mg^{++}, Mn^{++}, Zn^{++}, Pb^{++}	9
versch.	gleich	gleich	fällt	Li^+, Be^{++}, B^{3+}, C^{4+}	
			„	Na^+, Mg^+, Al^{3+}, Si^{4+}	
			„	Cu^+, Zn^{++}, Ga^{3+}, Ge^{4+}, As^{5+}	
			„	N^{3-}, O^{--}, F^-	

2. Bemerkungen zu den Tabellen.

Die Tabellen sind so angeordnet, dass die variierten Ionen im Kopf der Tabelle von links nach rechts, die festgehaltenen, aber be-

liebigen, entgegengesetzt geladenen Ionen von oben nach unten angeordnet sind. Die starken Striche trennen Ionen verschiedener Ladung und in den Tabellen 4 und 6 auch die Ionen mit verschiedener Zahl von Aussenelektronen.

Zwischen den die Bildungswärmen enthaltenden Spalten stehen die Werte für $\frac{\varDelta Q}{m}$ also für die Differenzen der Bildungswärmen pro Grammatom des variierten Ions. Aus ihnen folgen mit Hilfe der Gleichungen (2) bis (7) die Differenzen der Gitterenergien, die, durch besonderen Druck hervorgehoben, in den mit $\frac{\varDelta U}{m}$ überschriebenen Spalten stehen.

Die Berechnung der $\varDelta U$-Werte macht natürlich keine Aussage darüber, ob bei den höherwertigen Elementen, etwa B, C, P, das Halogen bzw. (CN) ionogen gebunden ist. — U ist bei diesen Verbindungen einfach die Arbeit, die zur Zerlegung der Verbindung in gasförmige Ionen nötig ist, einerlei ob die ionogene Bindung vorgebildet war oder nicht.

Die $\varDelta Q$- und $\varDelta U$-Werte werden positiv gerechnet, wenn die links stehende Verbindung, also im allgemeinen die mit dem kleineren variablen Ion die grössere Bildungswärme hat. — Bei der Auswahl der Bildungswärmen wurde besonderer Wert darauf gelegt, möglichst nur von den Zahlen desselben Forschers die Differenzen zu bilden, da die $\varDelta$-Werte meist sehr gut übereinstimmen, auch wenn die Absolutwerte verschiedener Beobachter[1]) selbst um Prozente verschieden sind. Die Dezimalen in den Spalten mit $\frac{\varDelta U}{m}$ haben bei der Unsicherheit der Konstanten B um einige k cal. natürlich keine absolute Bedeutung, da es hier jedoch auf den Gang der $\varDelta U$-Werte ankommt, der nach (2) nur von dem Gang der Bildungswärmen herrührt und unzweifelhaft reell[2]) ist, konnten die Dezimalen nicht fortgelassen werden.

Dass die Bildungswärmen der verglichenen Stoffe auf gleiche Aggregatzustände umgerechnet sind, ist selbstverständlich. Als Verdampfungswärme des flüssigen Broms wurde hierbei 3·7 k kal. pro Grammatom, als Sublimationswärme von festem Jod 7·5 k kal. pro Grammatom benutzt. Streng genommen müsste bei festen Substanzen zum Vergleich auch das Kristallgitter vom gleichen Typus sein; da in sehr vielen Fällen jedoch die Strukturen nicht bekannt sind und die Umwandlungs-

1) Siehe das Literaturverzeichnis am Schlusse dieses Abschnittes.
2) Dies ergibt sich aus den Fig. 1—3 der folgenden Arbeit.

wärmen nur wenige k cal. pro Mol betragen, so wurde von der Anbringung entsprechender Korrekturen (mit Ausnahme von AgJ) abgesehen.

Im einzelnen sei noch folgendes bemerkt: Bei den Halogeniden von *B*, *P*, *As*, *Sb*, *Si*, *Sn* (Tabelle 4 und 5) liegen vielfach nur die Q-Werte der gasförmigen bzw. flüssigen Stoffe vor. Die zur Umrechnung benutzten Schmelz- und Verdampfungswärmen sind angeführt. Wo Messungen (in Kursivdruck) fehlten, wurden die Verdampfungswärmen nach der von Nernst revidierten Troutonschen Regel berechnet, die Schmelzwärmen geschätzt. Da nur die Differenz der Schmelzwärmen, dividiert durch m, also Grössen von weniger als $^1/_2\,k$ cal. in Betracht kommen, kann sich das Bild durch Schätzungsfehler nicht verschieben. In Tabelle 6 ist die Sublimationswärme des Wasserstoffs vernachlässigt. Um die so wichtigen Kohlenstoffhalogenide in die Untersuchungen einbeziehen zu können, sind in Tabelle 5 die gasförmigen Halogenide aufgeführt. Die Berechtigung, statt der C-Verbindungen mit vier Halogenatomen solche mit nur einem Halogenatom aufzunehmen, wird im folgenden Abschnitt II, 3 dargetan. Bei Verbindungen mit komplexen Anionen, z. B. Karbonaten, Sulfaten (Tabellen 6—9) wurden die Bildungswärmen aus den Elementen eingesetzt.

Am rechten Rand aller Tabellen wird auf den Gang der Bildungswärmen durch die Variation des einen Ions hingewiesen. Über die Bedeutung der hier auftretenden, längst bekannten Regelmässigkeiten und die Aufklärung der Ausnahmen wird im Abschnitt II der folgenden Arbeit gesprochen werden. Am linken Rand finden sich auch in einigen Tabellen Hinweise auf die Ioneneigenschaften.

Literaturverzeichnis zu den Tabellen 4–9.

In den Tabellen befinden sich die auf dieses Verzeichnis bezüglichen Ziffern am rechten Rand oder, wenn eine Messung sich auf ein anderes Zitat bezieht als die anderen Q-Werte der gleichen Zeile, ist sie besonders beziffert.

1) W. Ostwald, Lehrb. d. allgemeinen Chemie II, 1, 2. Aufl., Leipzig 1893.

1a) Jul. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Bd. IV, Leipzig 1886.

2) de Forcrand, Compt. rend. **152**, 27 (1911).

Die folgenden, mit 3) bis 19) bezeichneten Messungen wurden den physik.-chem. Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen, woselbst die genaueren Literaturangaben stehen. Die Autoren sind: 3) Nernst, 4) Berthelot und Moissan, 5) Guntz, 6) Varet, 7) Beketoff, 8) Hammerl, 9) Berthelot, 10) Baud, 11) Berthelot und Luginin, 12) Ogier, 13) J. Thomsen, 14) Berthelot (zit. nach Abegg III, 2, 589), 15) de Forcrand, 16) Rengade, 17) v. Wartenberg, 18) Joannis, 19) Guntz u. Basset.

Die benutzten Schmelz-, Verdampfungs- und Umwandlungswärmen wurden den Tabellen von Landolt-Börnstein, in einzelnen Fällen Abeggs Handb. d. anorg. Chemie und W. A. Roth, Thermochemie, im Handwörterb. d. Naturwissenschaft Bd. IX, entnommen.

Tabelle 4.

Kation			Bildungswärmen der festen Stoffe aus festem Metall und gasförmigem Halogen bzw. $(CN)_2$ in k cal. bezogen auf 1 Grammatom Halogen													
Zahl der Aussenelektronen des Kations	Ladung	Kation	F^-	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Cl^-	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Br^-	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	J^-	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	(CN^-)	Gang der Bildungswärme von F zu J
0	1	H^+	46·2 [4]	*46·3*	20·3	25·9	*13·1*	9·0	16·9	*8·8*	10·4	6·5	*−49·7*	— 4·5	11·0	Abfall [1]
2	1	Li^+	119·98	*48·9*	22·9	97·04	*14·1*	10·0	87·06	*14·2*	15·8	71·25				Abfall [2]
8	1	Na^+	111·40	*38·8*	12·8	98·56	*12·2*	8·1	90·45	*12·4*	14·0	76·50	*−29·7*	15·5	61·0 [1]	Abfall [2]
8		K^+	109·30	*31·3*	5·3	104·05	*10·7*	6·6	97·48	*10·7*	12·3	85·21	*−25·4*	19·8	65·4 [1]	Abfall [2]
8		Rb^+	107·85	*28·9*	2·9	105·00	*9·9*	5·8	99·21	*10·2*	11·8	87·45	·			Abfall [2]
8		Cs^+	106·58	*26·2*	0·2	106·38	*9·3*	5·2	101·18	*9·2*	10·8	90·40				Konst. dann Abfall
—		NH_4^+	87·7 [5]	*37·9*	11·9	75·8	*10·8*	6·7	69·1	*10·7*	12·3	56·8	*−26·0*	19·2	37·6	Abfall [1]
18	1	Cu^+				32·9	*8·3*	4·2	28·7	*3·3*	4·9	23·8	*−34·8*	10·4	13·4 [6]	Abfall [1]
18		Ag^+	23·2 [5]	*19·8*	— 6·2	29·4	*7·1*	3·0	26·4	*5·1*	6·7	{−1·6 21·3	*−29·8*	15·4	4·3	Maximum [1]
18		Au^+				5·8	*7·2*	3·1	2·7	*−0·9*	0·7	2·0				Abfall [1]
20	1	Tl^+				48·6	*7·7*	3·6	45·0	*5·7*	7·3	37·7				Abfall [1]
		Hg^+				31·3	*7·2*	3·1	23·2	*4·9*	6·5	21·7				[illegible]
8	2	Mg^{++}	105·4 [1]	*55·9*	29·9	75·5 [1]	*15·0*	10·9	64·6 [7]	*13·1*	14·7	49·9 [7]				Abfall [2]
8		Ca^{++}	119·59	*50·4*	24·37	95·22	*14·7*	10·6	84·60	*12·5*	14·1	70·50				

20	1	*Tl*⁺				48.6	*7.7*	3.6	45.0	*5.7*	7.3	37.7				Abfall [1]
		Hg⁺				31.3	*7.2*	3.1	23.2	*4.9*	6.5	21.7				[illegible]
8	2	Mg^{++}	105.4 [1]	*55.9*	29.9	75.5 [1]	*15.0*	10.9	64.6 [7]	*13.1*	14.7	49.9 [7]				[illegible]
8		Ca^{++}	119.59	*50.4*	24.37	95.22	*14.7*	10.6	84.60	*12.5*	14.1	70.50				Abfall [2]
8		Sr^{++}	118.51	*46.7*	20.68	97.83	*13.7*	9.6	88.25	*12.9*	14.5	73.75				Abfall [2]
8		Ba^{++}	114.29	*41.8*	15.75	98.54	*12.7*	8.6	89.91	*13.4*	15.0	74.95	*−29.9*	15.3	59.7 [18]	Abfall [2]
18	2	Zn^{++}				48.6	*11.0*	6.9	41.7	*8.0*	9.6	32.1	*−39.8*	5.4	26.7	Abfall [1]
18		Cd^{++}				46.6	*9.4*	5.3	41.3	*7.8*	9.4	31.9	*−31.0*	14.2	17.7	Abfall [1]
18		Hg^{++}				26.7	*6.8*	2.7	24.0	*2.8*	4.4	19.6	*−35.1*	10.1	9.5	Abfall [1]
20	2	Pb^{++}	53.8	*38.4*	12.4	41.4	*9.6*	5.5	35.9	*6.9*	8.5	27.4				Abfall [1]
2	3	*B*	ca. 79 [8]	*∼74*	∼48	31.1fl [9]	$17.1 + \frac{\Delta\sigma}{m}$	$13.0 + \frac{\Delta\sigma}{m}$	18.1fl [9]				λ = Verd. Wärme σ = Schmelzwärme pro Mol			Abfall
8	3	*Al*	83.0 [10]	*55.1*	29.1	53.9 [9]	*13.6*	9.5	44.4 [9]	*11.9*	13.5	30.9 [9]				Abfall
		P				25.7 [11]	*10.8*	6.7	19.0 [11]	*6.3*	7.9	11.1 [12]	PCl_3 σ ca. 0.5; PBr_3 σ ca. 1.0			Abfall
		As				24.5 [13]	*9.7*	5.6	18.9 [9]	*5.3*	6.9	12.0 [9]	$AsCl_3$ σ ca. 2; $AsBr_3$ σ *2.81*			Abfall
		Sb	47.0 [5]	*42.5*	16.5	30.5 [13]	*10.4*	6.3	24.2 [5]	*5.5*	7.1	17.1 [5]	$SbCl_3$ σ *3.01*; $SbBr_3$ σ *3.51*			Abfall
	4	*Si*	ca. 61 [5]	*∼54.5*	∼28.5	32.5 [9]	*14.6*	10.5	22.0 [9]	*11.2*	12.8	9.2 [9]	SiF_4 λ + σ = ca. 4; $SiCl_4$ σ = ca. 2; $SiBr_4$ σ = ca. 2			Abfall
		Sn				32.2 [9]	*8.1*	4.0	28.2 [14]				$SnCl_4$ σ = ca. 1.5; $SnBr_4$ σ = *3.1*			Abfall
	5	*P*				21.8 [11]	*10.4*	6.3	15.5 [12]							Abfall

Tabelle 5.

Positives Element		Bildungswärmen der gasförmigen Stoffe in k cal. bezogen auf 1 Grammatom Halogen											
Wertigkeit	Symbol	F^-	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Cl^-	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Br^-	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	J^-	λ = Verd. Wärme σ = Schmelzwärme pro Mol	Gang der Bildungswärmen von F zu J
1	H	38·5[4]	*42·5*	16·5	22·00	*14·0*	9·9	12·1	*9·0*	10·6	1·5	λ = 7·2, 3·6, 4·2, 4·5 σ = ca. 0·5, 0·38, 0·6, 0·53	Abfall
3	B	78·3[8]	*74·6*	48·6	29·7[9]	*18·4*	14·3	15·4[9]				BCl_3 λ = 4·5 BBr_3 λ = 7·9	Abfall
	P				23·2[11]	*12·0*	7·9	15·3[11]	*7·8*	9·4	5·9[12]	PCl_3 λ = 6·9 PBr_3 λ = 9·9 PJ_3 λ = 12·6 σ = ca. 3	Abfall
	As				20·8[13]	*10·6*	6·5	14·3[9]	*7·1*	~8·7	ca. 5·6[9]	$AsCl_3$ λ = 8·9 $AsBr_3$ λ = 10·9 σ = *2·81* AsJ_3 λ = 14·8 σ = ca. 4·5	Abfall
	Sb				25·8[13]	*10·9*	6·8	19·0[5]	*6·7*	8·3	10·7[5]	$SbCl_3$ λ = 10·9 σ = *3·01* $SbBr_3$ λ = 12·1 σ = *3·51* SbJ_3 λ = 14·8 σ = ca. 4·5	Abfall
4	CH_3	ca. 40·7	*~47*	21·3	19·4	*11·8*	7·7	11·7	*7·4*	9·0	2·7	CH_3Br λ = 3·6 CH_3J λ = 7·2	Abfall[1a]
	C_2H_5	ca. 44·4	*~46*	19·9	24·5	*11·8*	7·7	16·8	*7·9*	9·5	7·3		Abfall[1a]
	C_3H_7	ca. 47·8	*~46*	19·4	28·4	*10·9*	6·8	21·6					Abfall[1a]
	Si	59·95[5]	*55·6*	29·6	30·4[9]	*15·4*	11·3	19·1[9]	*12·4*	14·0	5·1[9]	$SiCl_4$ λ = *6·4* $SiBr_4$ λ = 9·4 SiJ_4 λ = 12·4 σ = ca. 4	Abfall
	Sn				29·8[9]	*9·1*	5·0	24·8[14]				$SnCl_4$ λ = *8·1* = λ $SnBr_4$ λ = 10·5 σ = *3·1*	Abfall

Tabelle 6.

Gang der

Tabelle 6.

Anion				Bildungswärmen der festen Stoffe in *k* kal. bezogen auf 1 Grammatom Metall bzw. $^1/_2 (H_2)$																Gang der Bildungswärmen von links nach rechts
Radius	Zahl der Aussenelektronen des Anions	Ladung	Anion	H^+	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Li^+	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Na^+	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	K^+	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Rb^+	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Cs^+	
↓	8	1	F^-	46·2[4])	*104·6*	—73·8	119·98	*34·2*	8·6	111·40	*23·5*	2·1	109·30	*7·7*	1·5	107·85	*8·4*	1·3	106·58	Maxim.[2])
	8	1	Cl^-	25·9[1])	*107·3*	—71·1	97·04	*24·1*	—1·5	98·56	*15·9*	—5·5	104·05	*5·2*	—1·0	105·00	*5·7*	—1·4	106·38	Anstieg[2])
	8	1	Br^-	16·9[1])	*108·2*	—70·2	87·06	*22·2*	—3·4	90·45	*14·4*	—7·0	97·48	*4·5*	—1·7	99·21	*5·1*	—2·0	101·18	Anstieg[2])
	8	1	J^-	6·5[1])	*113·6*	—64·8	71·25	*20·3*	—5·3	76·50	*12·7*	—8·7	85·21	*4·0*	—2·2	87·45	*4·1*	—3·0	90·40	Anstieg[2])
		1	CN^-	11·0						61·0	*17·0*	—4·4	65·4							Anstieg[1])
		1	OH^-	70·0[1])	*135·5*	—42·9	112·9[1])	*36·6*	11·0	101·9[1])	*20·1*	—1·3	103·2[1])	*7·4*	1·2	102·0[15])	*7·8*	0·7	101·3[15])	2 Maxima
		1	SH^-	7·4						54·0	*13·1*	—8·3	62·3							Anstieg[1])
		1	HSO_4^-	195·4[13])						269·1[9])	*14·4*	—7·0	276·1[9])	*4·9*	—1·3	277·4[15])	*1·6*	—5·5	282·9[15])	Anstieg
		1	NO_3^-	50·1	*116·9*	—61·5	111·6	*25·9*	0·3	111·3	*13·2*	—8·2	119·5							Anstieg[1])
↓	8	2	O^{--}	35·0[1])	*141·7*	—36·7	71·7[15])	*46·9*	21·3	50·4[16])	*28·4*	7·0	43·4[16])	*7·8*	1·6	41·8[16])	*7·5*	0·4	41·4[16])	Maximum
	8	2	S^{--}	3·7						43·5	*14·3*	—7·1	50·6							Anstieg[1])
	8	2	Se^{--}	—10·3	*128·3*	—50·1	39·8	*35·2*	9·6	30·2	*12·6*	—8·8	39·0							1 Max., 1 Min.[1])
		2	SO_4^{--}	97·7[13])	*109·0*	—69·4	167·1[1])	*28·4*	2·8	164·3[1])	*13·4*	—8·0	172·3[1])	*6·1*	—0·1	172·4[15])	*4·6*	—2·5	174·9[15])	1Max.,1Min.
		2	CO_3^{--}	84·1	*116·5*	—61·9	146·0[15])	*36·6*	11·0	135·0[1])	*17·2*	—4·2	139·2[1])	*7·8*	1·6	137·6[15])	*7·4*	0·3	137·3[15])	2Max.,1Min.
		2	O_2				76·4[15])	*42·1*	16·5	59·9[15])									14·1[15])	

Tabelle 7.

Ladung	Anion	Bildungswärmen der festen Stoffe in k cal. bezogen auf 1 Grammatom Metall												
		Na^+	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Cu^+	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Ag^+	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Hg^+	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Tl^+
1	F^-	111·40 [2]						23·2 [5]						
	Cl^-	98·56 [2]	*— 46·9*	65·7	32·9 [1]	*27·0*	3·5	29·4 [1]	*— 19·4*	— 1·9	31·3 [3]	*26·9*	— 17·3	48·6 [1]
	Br^-	90·45 [2]	*— 50·8*	61·8	28·7 [1]	*25·8*	2·3	26·4 [1]	*— 19·3*	— 1·8	28·2 [3]	*27·4*	— 16·8	45·0 [1]
	J^-	76·50 [2]	*— 59·9*	52·7	23·8 [1]	*27·6*	4·1	{—1·6 21·3 [1]	*— 19·5*	— 2·0	21·7 [3]	*28·2*	— 16·0	37·7 [1]
	CN^-	61·0 [1]	*— 65·0*	47·6	13·4 [6]	*32·6*	9·1	4·3 [1]						
2	O^{--}	50·4 [16]	*— 82·6*	30·0	20·4 [1]	*40·9*	17·4	3·0 [1]	*— 25·6*	— 8·1	11·1 [3]	*34·3*	— 10·1	21·2 [1]
	S^{--}	43·5 [1]	*— 78·3*	34·3	9·2 [1]	*31·0*	7·5	1·7 [1]						9·9 [1]
	SO_4^{--}	164·3 [1]						83·7 [1]	*— 21·3*	— 3·8	87·5 [6]	*21·2*	— 23·0	110·5 [1]

Tabelle 8.

Tabelle 8.

Anion		Bildungswärmen der festen Stoffe in k cal. bezogen auf 1 Grammatom Metall										Gang der Bildungswärmen von Mg zu Ba
Ladung	Anion	Mg^{++}	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Ca^{++}	$\frac{\Delta U - \Delta S}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Sr^{++}	$\frac{\Delta U - \Delta S}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Ba^{++}	
1	F^-	210·8[1]	*94·6*	— 28·4	239·18	*31·2*	2·2	237·02	*47·4*	8·44	228·58	Maximum[2]
	Cl^-	151·0[1]	*83·6*	— 39·4	190·44	*23·8*	— 5·2	195·66	*37·6*	— 1·42	197·08	Anstieg[2]
	Br^-	129·2[7]	*83·0*	— 40·0	169·20	*21·7*	— 7·3	176·50	*35·7*	— 3·32	179·82	Anstieg[2]
	J^-	99·8[7]	*81·8*	— 41·2	141·00	*22·5*	— 6·5	147·50	*36·6*	— 2·40	149·90	Anstieg[2]
	OH^-	217·3	*125·5*	2·5	214·8	*29·3*	0·3	214·5	*38·6*	— 0·4	214·9	[1]
	H^-				46·20[19]						37·5[5]	Abfall
	NO_3^-				216·8[13] 202·6[1]	*26·0* *11·8*	— 3·0 — 17·2	219·8	*32·6*	— 6·4	226·2	Anstieg[1]
2	O^{--}	143·9[17]	*135·9*	12·9	131·0	*31·6*	2·6	128·4	*43·2*	4·2	124·2	Abfall[1]
	S^{--}	77·6	*111·0*	— 12·0	89·6	*21·2*	— 7·8	97·4	*38·1*	— 0·9	98·3	Anstieg[1]
	Se^{--}				57·7	*19·3*	— 9·7	67·4	*38·2*	— 0·8	68·2	Anstieg[1]
	SO_4^{--}	302·3	*106·9*	— 16·1	318·4	*16·5*	— 12·5	330·9[13]	*31·8*	— 7·2	338·1	Anstieg[1]
	CO_3^{--}	266·6[9]	*121·9*	— 1·1	267·7	*19·2*	— 9·8	277·5	*36·0*	— 3·0	280·5	Anstieg[1]
3	N				37·4[19]						49·8[19]	Anstieg
	PO_4^{---}	303·8[9]	*122*	— 1	305[9]	*19*	— 10	315[9]	*34*	— 5	320[9]	Anstieg[9]

Tabelle 9.

Anion		Bildungswärmen der festen Stoffe in k cal. bezogen auf 1 Grammatom Metall													Literatur
Ladung	Anion	Mg^{++}	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Zn^{++}	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Cd^{++}	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Hg^{++}	$\frac{\Delta U}{m}$	$\frac{\Delta Q}{m}$	Pb^{++}	
1	F^-	210·7												107·6	[1]
	Cl^-	151·01	−79·2	53·8	97·2	40·4	4·0	93·2	−26·2	39·8	53·4	96·6	−29·4	82·8	[1]
	Br^-	129·1[7]	−87·3	45·7	83·4	37·2	0·8	82·6	−31·4	34·6	48·0	102·2	−23·8	71·8	[1]
	J^-	99·8[7]	−97·4	35·6	64·2	36·8	0·4	63·8	−41·4	24·6	39·2	110·4	−15·6	54·8	[1]
	CN^-				53·4	54·4	18·0	35·4	−49·6	16·4	19·0				[1]
	OH^-	217·3	−66·8	66·2	151·1	53·2	16·8	134·3							[1]
2	O^{--}	143·9[17]	−74·5	58·5	85·4						20·6	95·2	−30·8	51·4	[1]
	S^{--}	77·6	−95·0	38·0	39·6	43·6	7·2	32·4	−38·4	27·6	4·8	112·4	−13·6	18·4	[1]
	SO_4^{--}	302·8	−60·2	72·8	230·0	45·2	8·8	221·2	−9·9	56·1	165·1[6]	74·9	−51·1	216·2	[1]
	CO_3^{--}	266·6[9]	−60·6	72·4	194·2[9]	51·4	15·0	179·2[1]						166·9[1]	

Tabelle 10[1].

$X =$	H	Δ	F	Δ	Cl	Δ	Br	Δ	J
CH_3X	18·7	ca. −22	40·7	21·3	19·4	7·7	11·7	9·0	2·7
C_2H_5X	22·4	„ −22	44·4	19·9	24·5	7·7	16·8	9·5	7·3
C_3H_7X	25·8	„ −22	47·8	19·4	28·4	6·8	21·6		

[1]) Die bei Thomsen angegebenen Bildungswärmen weichen erheblich von diesen ab, da Thomsen statt 94·4 k cal. einen höheren Wert für die Verbrennungswärme des $[C]$ benutzte.

3. Die Kohlenstoffhalogenide.

In diesem Abschnitt soll kurz geprüft werden, wie weit die in Tabelle 5 berechneten Differenzen der Bildungswärmen organischer Halogenide unabhängig sind: a) von der Zahl der C-Atome, b) von der Zahl der Halogen- und H-Atome.

a) Die in Tabelle 5 eingesetzten Bildungswärmen von Kohlenstoffhalogeniden beziehen sich nämlich nicht wie bei allen anderen Stoffen (z. B. SiF_4, $SiCl_4$ usw.) auf Substanzen, in denen nur Halogen auftritt, sondern sie wurden in bekannter Weise aus den Verbrennungswärmen der Alkylhalogenide CH_3X, C_2H_5X und C_3H_7X berechnet. Hierin bedeutet $X = Cl$, Br, J. Die Verbrennungswärmen entsprechender Fluoride sind nicht gemessen worden, so dass die Bildungswärmen nicht direkt berechnet werden können. Die Angabe von F. Swarts[1]) jedoch, (der die Verbrennungswärmen einer grossen Zahl aliphatischer und aromatischer Fluoride festgestellt hat), dass bei aliphatischen Substanzen die Bildungswärme um durchschnittlich $22\,k$ cal. für jedes durch F ersetzte H-Atom wächst, ermöglicht die annähernde Berechnung dennoch. Aus den von Thomsen[2]) angegebenen Verbrennungswärmen errechnen sich die in Tabelle 5 und 10 angegebenen Bildungswärmen. Die Bildungswärmen der Fluoride wurden annähernd durch Addition von $22\,k$ cal. zu den Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe ermittelt. Die Tabelle 10 zeigt keine über die experimentellen Fehler hinausgehenden Schwankungen der Δ-Werte. Das heisst also, dass in Monohalogenalkylen der Ersatz eines Halogens durch ein anderes eine von der Zahl der C-Atome unabhängige Änderung der Bildungswärme zur Folge hat.

b) Für den Nachweis, dass die Atomspaltungsarbeit einer C-Halogenbindung praktisch unabhängig ist von der Zahl der H- und Halogenatome im Molekül, dass also z. B. die $C.Cl$-Bindung in CH_3Cl und CCl_4[3]) praktisch gleich ist, zerlegt man nach dem Vorgang Thomsens unter Anwendung der von Fajans[4]) angegebenen Erweiterungen die Verbrennungswärmen der Halogenide und kombiniert die Zerlegungs-

---

1) F. Swarts, Bull. Soc. chim. XIII, **1**, 617, 1913. Originalarbeit Rec. Trav. Chem. Pays-Pas **32**, 59—89. Journ. chim. phys. **17**, (1919), Zusammenstellung.

2) Die Werte Berthelots für Halogenide wurden beiseite gelassen, da sie unter sich alle die Regelmässigkeiten vermissen lassen, die bei Thomsens Messungen so überzeugend hervortreten. Siehe hierzu Thomsens Thermochemische Untersuchungen IV, 280, Leipzig 1886.

3) Siehe auch v. Weinberg, Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 1524 (1920).

4) K. Fajans, ebenda **53**, 643 (1920).

gleichungen mit solchen für die entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Man gelangt so zu angenähert konstanten Werten für die Arbeit, die zur Spaltung einer C-Halogenbindung nötig ist, z. B.

$$C_2H_5Cl: -y - 5x - s_{Cl} + D_{HCl} + 4v + 2z = 321{\cdot}4$$
$$C_2H_6: -y - 6x \qquad\qquad + 6v + 2z = 369{\cdot}0$$
$$x - s_{Cl} + D_{HCl} - 2v = -47{\cdot}6$$
$$x - s_{Cl} = -97{\cdot}5 + 148{\cdot}5 - 47{\cdot}6 = 3{\cdot}4$$ [1])

Die Grösse x, die Arbeit zur Spaltung der $C \cdot H$-Bindung, ist annähernd eine Konstante.

Mit Hilfe entsprechender Zerlegungsgleichungen wurden sämtliche von Thomsen gemessenen Verbrennungswärmen von Halogeniden benutzt, um $x - s_{Cl}$, $x - s_{Br}$, $x - s_J$ zu berechnen. Die benutzten Zahlen und die Werte für $x - s$ sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Man erkennt ohne weiteres, dass die Werte für $x - s$ und damit für s (da x als konstant anzunehmen ist) zwar Schwankungen um 2—3 k cal., im extremen Fall bis zu 5 k cal. aufweisen; eine Abhängigkeit der $C \cdot Cl$-Bindungsfestigkeit[2]) von der Anzahl der Cl-Atome im Molekül ist jedoch nicht deutlich zu erkennen, wie man an folgenden Zahlen für $x - s_{Cl}$ sieht:

CH_3Cl	4·7	$C_2H_4Cl_2$	2·6
$CHCl_3$	4·7	$C_2H_3Cl_3$	3·6
CCl_4	5·6	$CH_2 = CHCl$	4·7
C_2H_5Cl	3·4	$CCl_2 = CCl_2$	5·1

---

[1]) Hierin bedeuten:
y = Bildungswärme einer $C \cdot C$-Bindung,
x = Bildungswärme einer $C \cdot H$-Bindung,
s = Bildungswärme einer $C \cdot$ Halogenbindung,
v = Verbrennungswärme von (H) in O_2, $v = {}^1/_2 Q_{H_2O} + D_H = 33{\cdot}75 + 40{\cdot}5 = 74{\cdot}25\,k$ cal.,
z = Verbrennungswärme von $[C]$ in $O_2 = 94{\cdot}91\,k$ cal.,
D_{HCl} = Dissoziationswärme von HCl in (H) und (Cl), $D_{HCl} = Q_{HCl} + D_{Cl} + D_H = 22{\cdot}0 + 35 + 40{\cdot}5 = 97{\cdot}5\,k$ cal.,
$D_{Cl} = 35\,k$ cal. wurde kürzlich von v. Wartenberg, loc. cit., gemessen.
Sollten die Werte für D_{Cl} und D_H geändert werden müssen, so ändert sich auch $x - s$ in Tabelle 11. Die Schlüsse werden jedoch nicht berührt.

[2]) Thomsen (loc. cit. 284) glaubte eine solche gefunden zu haben; er schreibt: (p = Bildungswärme der Verbindung, d = Sublimationswärme des C):

$$CH_3Cl: p + d - 3x = s \text{ statt } p + d - 3x + 3D_H + D_{Cl} = s$$
$$CHCl_3: p' + d - x = 3s' \text{ statt } p' + d - x + D_H + 3D_{Cl} = 3s'.$$

Für die heute noch sehr ungenau bekannten Grössen d und x setzt Thomsen Zahlen ein, dividiert die Gleichungen und findet so $s' > s$.

Tabelle 11 [1]).

Stoff	Formel		V.-W. als Gas bei 18° u. k. Vol.	Zerleg. Gleichung kombiniert mit		$x-s$ in k cal.
				Stoff	V.-W. k. Vol.	
Methylchlorid . . .	CH_3Cl	α	164·48	CH_4	210·77	4·7
Äthylchlorid . . .	C_2H_5Cl	α	321·35	C_2H_6	369·0	3·4
Propylchlorid . . .	C_3H_7Cl	α	479·33	C_3H_8	527·47	2·9
Isobutylchlorid. . .	$(CH_3)_2CH\cdot CH_2Cl$	α	636·75	$(CH_3)_3CH$	685·17	2·6
Monochloräthylen. .	$CH_2 = CHCl$	α	285·87	$CH_2 = CH_2$	332·19	4·7
β-Monochlorpropylen	$CH_3\cdot CCl = CH_2$	α	440·61	$CH_3CH = CH_2$	491·29	0·3
Allylchlorid	$CH_2Cl-CH=CH_2$	α	441·92	$CH_3CH = CH_2$	491·29	1·6
Äthylenchlorid . . .	$CH_2Cl\cdot CH_2Cl$	α	272·29	C_2H_6	369·0	2·6
Äthylidenchlorid . .	CH_3CHCl_2	α	272·34	C_2H_6	369·0	2·7
Chloracetol	$CH_3CCl_2CH_3$	α	429·52	C_3H_8	527·40	1·8
Chloroform	$CHCl_3$	β	107·18	CH_4	210·77	4·7
α, α, β-Trichloräthan.	$CHCl_2\cdot CH_2Cl$	β	262·33	C_2H_6	369·0	3·6
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	β	76·51	CH_4	210·77	5·6
Tetrachloräthylen. .	$CCl_2 = CCl_2$	β	195·65	$CH_2 = CH_2$	332·19	5·1
Methylbromid . . .	CH_3Br		183·98	CH_4	210·77	24·1
Äthylbromid . . .	C_2H_5Br		340·80	C_2H_6	369·0	22·7
Propylbromid . . .	C_3H_7Br		497·98	C_3H_8	527·40	21·4
Allylbromid	$CH_2BrCH = CH_2$		461·10	$CH_3-CH=CH_2$	491·29	20·7
Methyljodid	CH_3J		200·49	CH_4	210·77	38·0
Äthyljodid	C_2H_5J		357·85	C_2H_6	369·0	37·1

[1]) Für die Verbrennungswärme der Chlorverbindungen gelten nach J. Thomsen (loc. cit. S. 222 ff.) zwei verschiedene Verbrennungsgleichungen: α gilt für die Verbrennung:

$$(C_aH_bCl_c) + \left(a + \frac{b-c}{4}\right) O_2 = a\,(CO_2) + \frac{b-c}{2} H_2O + c\,(HCl) + Q,$$

β gilt für die Verbrennung:

$$C_aH_bCl_c + \left(a + \frac{b}{4}\right) O_2 = a\,CO_2 + \frac{b}{2} H_2O + \frac{c}{2} Cl_2 + Q.$$

Dementsprechend gelten auch zwei Zerlegungsgleichungen:

α gilt für die Zerlegung: $az + (b-c)v + cD_{HCl} - (a-1)y - bx - cs_{Cl} = Q,$

β gilt für die Zerlegung: $az + bv + cD_{Cl} - (a-1)\,y - bx - cs_{Cl} = Q.$

Die Verbrennungswärme der Bromverbindungen bezieht sich auf die Reaktion:

$$C_aH_bBr + \left(a + \frac{b}{4}\right) O_2 = a\,CO_2 + \frac{b}{2} H_2O + {}^1/_2 (Br_2).$$

Die Zerlegungsgleichung lautet: $az + bv + D_{Br} - (a-1)y - bx - s_{Br} = Q.$

Die Verbrennungswärme der Jodide bezieht sich auf die Reaktion:

$$C_aH_bJ + \left(a + \frac{b}{4}\right) O_2 = a\,CO_2 + \frac{b}{2} H_2O + [J]_{fest}.$$

Die Zerlegungsgleichung lautet: $az + bv + D_J - (a-1)y - bx - s_J = Q.$

Bei Beurteilung dieser Zahlen muss auch berücksichtigt werden, dass die Ermittlung der Verbrennungswärmen gerade dieser Substanzen nach Thomsen zu den schwierigsten Aufgaben des Thermochemikers gehört.

Eine Prüfung, ob die C-Halogenbindung auch bei den Fluoriden, Bromiden und Jodiden unabhängig von der Zahl der Halogenatome im Molekül ist, lässt sich nicht vornehmen, da die nötigen Verbrennungswärmen fehlen.

Mit Tabelle 11 dürfte die Berechtigung, statt der Bildungswärmen der CX_4-Verbindungen (von denen nur CCl_4 gemessen ist), die Bildungswärmen der Verbindungen $C_nH_{2n+1}X$ zu benutzen für die Chloride nachgewiesen, für die andern Halogenide wahrscheinlich gemacht sein.

c) Aus Tabelle 11 ergeben sich schliesslich die Differenzen der Atomspaltungsarbeiten für die verschiedenen C · Halogenbindungen.

	$s_{Cl} - s_{Br}$	$s_{Br} - s_J$
CH_3X	19·0	13·9
C_2H_5X	18·9	14·2
C_3H_7X	18·1	
$CH_2XCH:CH_2$	18·7	

Die Reihenfolge der Energiemengen, die zur Aufspaltung der C-Halogenbindung in Atome nötig ist, ist also, wie dies schon v. Weinberg (loc. cit.) feststellte, $Q_{CCl} > Q_{CBr} > Q_{CJ}$, d. h. es ist, wenn auch in ein wenig anderer Abstufung als bei den Ionisierungsarbeiten, selbst bei der Spaltung in Atome noch der Einfluss der Ionengrösse erkennbar. Näheres über diesen Einfluss Abschnitt I, 1 der nachfolgenden Arbeit.

III. Die Absolutwerte.

1. Gitterenergien fester Stoffe.

Nachdem in den Tabellen 4—9 zahlreiche Differenzen der Gitterenergien berechnet sind, genügt jetzt die Kenntnis eines Absolutwertes, um die Gitterenergien aller derjenigen Stoffe zu berechnen, die man durch die ΔU-Werte an den Absolutwert anschliessen kann. Als Ausgangspunkt für die Berechnung wird die Gitterenergie des NaJ zugrunde gelegt, die Born und Gerlach[1]) mit Hilfe des Franckschen Wertes für die Elektronenaffinität des Jods $E_J = 59{\cdot}2\,k$ cal. wie folgt berechnet haben:

$$U_{NaJ} = Q_{NaJ} + J_{Na} + S_{Na} + D_J - E_J$$
$$= 76 + 117 + 26 + 18 - 59 = 178\,k \text{ cal.}$$

[1]) Born und Gerlach, loc. cit.

Mit Knippings Daten, die für die ΔU-Berechnung benutzt werden mussten, weil E_{Cl} optisch gar nicht und E_{Br} nur unsicher bestimmt ist, ergibt sich

$$U_{NaJ} = 76{\cdot}5 + 117{\cdot}5 + 26 - 44 = 176\,k\text{ cal.} \pm 11\,k\text{ cal.}$$

Wenn Francks Deutung der Messungen Steubings[1]) und damit $E_J = 59{\cdot}2\,k$ cal. richtig ist, dann beträgt die Unsicherheit des Born-Gerlachschen Wertes wohl weniger als 1%. In den Tabellen 12 und 14 ist $U_{NaJ} = 180\,k$ cal. (abgerundet) als Grundlage genommen. Tabellen 12 und 13 enthalten die aus U_{NaJ}, U_{ZnJ_2} und den ΔU-Werten der Tabellen 4—9 berechneten Gitterenergien in k cal. pro Mol. Die Zahlen der Tabelle 13 wurden aus

$$\begin{aligned} U_{ZnJ_2} &= Q_{ZnJ_2} + S_{Zn} + J_{Zn} + 2\,(D_J - E_J) \\ &= 64{\cdot}2 + 35{\cdot}8 + 665{\cdot}6 - 88 = 677{\cdot}6 \pm 25\,k\text{ cal.} \end{aligned}$$

berechnet. Mit $E_J = 59{\cdot}2$ und $D_J = 18$ folgt $U_{ZnJ_2} = 683\,k$ cal. mit einer Unsicherheit von nur wenigen k cal. falls $E_J = 59$ richtig ist.

In den Tabellen 12 und 13 befinden sich ausser den Spalten für U und ΔU solche mit Angaben über die Ioneneigenschaften: Radius und Zahl der Aussenelektronen. Strukturunterschiede sind wieder durch Trennungsstriche hervorgehoben. Die eingeklammerten Werte zeigen an, dass die Zahlen nur aus dem Gang der ΔU-Werte geschätzt wurden. (Fig. 3 der folgenden Arbeit ermöglicht auch graphische Extrapolation.)

2. Ionisierungsarbeiten gasförmiger Stoffe.

Die Gitterenergie U eines festen Salzes ist, wie der Kreisprozess (1) zeigt, um die Sublimationswärme des festen Salzes höher als die Ionisierungsarbeit des gasförmigen Salzes $U_{()}$. Die Sublimationswärmen aller 20 Alkalihalogenide wurden von v. Wartenberg und H. Schulz[2]) angenähert dadurch ermittelt, dass sie aus den gemessenen Dampfdrucken der Salze die inneren Verdampfungswärmen bei der Beobachtungstemperatur (Siedepunkt bei 1 Atm. und einige 100° darunter) berechneten und die von anderen Forschern gemessenen oder geschätzten Schmelzwärmen addierten. Eine Reduktion auf Zimmertemperatur, auf die sich fast alle Q- und U-Werte beziehen, ist noch nicht möglich. Man kann daher aus den Gitterenergien der Tabelle 12 durch Sub-

[1]) W. Steubing, Ann. d. Physik **64**, 673 (1921).

[2]) v. Wartenberg und H. Schulz, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 568 (1921). Siehe auch die theoretischen Berechnungen von A. Reis, Zeitschr. f. Physik **1**, 294 (1920) und F. Haber, loc. cit. S. 762 und 764.

Tabelle 12 [1]).

Kation				Gitterenergie U der festen Stoffe in k cal. bezogen auf 1 Mol (Die Fluoride sind unsicherer als die übrigen Halogenide)									Gang der U- u. ΔU-Werte von F^- bis J^-	Gang bei variiertem Kation	
Radius	Zahl der Aussen-elektr.	La-dung	Symbol	F^-	$\Delta_1 U$	Cl^-	$\Delta_1 U$	Br^-	$\Delta_1 U$	J^-	$\Delta_1 U$	$(CN)^-$		U	$\Delta_1 U$ [2])
↓	0	1	H^+	382·2	*46·3*	335·9	*13·1*	322·8	*8·8*	313·9	*—49·7*	363·6	Abfall	↑	↓
			ΔU	*104·6*		*107·3*		*108·2*		*113·6*		(*127*)	Anstieg		
	2	1	Li^+	277·6	*48·9*	228·7	*14·1*	214·6	*14·2*	200·3	— (*37*)	(237)	Abfall		↑
			ΔU	*34·2*		*24·1*		*22·2*		*20·3*		(*27*)	„		
	8	1	Na^+	243·4	*38·8*	204·6	*12·2*	192·4	*12·4*	180	*—29·7*	209·7	Abfall		
			ΔU	*23·5*		*15·9*		*14·4*		*12·7*		*17·0*	„		
	8	1	K^+	220·0	*31·3*	188·7	*10·7*	178·0	*10·7*	167·3	*—25·4*	192·7	„		
			ΔU	*7·7*		*5·3*		*4·5*		*4·0*		(*5·7*)	„		
	8	1	Rb^+	212·3	*28·9*	183·4	*9·9*	173·5	*10·2*	163·3	(*—23·7*)	(187·0)	„		
			ΔU	*8·4*		*5·7*		*5·1*		*4·1*		(*6·5*)	„		
	8	1	Cs^+	203·9	*26·2*	177·7	*9·3*	168·4	*9·2*	159·2	(*—21·3*)	(180·5)	„		
↓			$U_{Na} - U_{Cu}$			*— 46·9*		*—50·8*		*—59·9*		*— 65*	Anstieg	↑	↑
	18	1	Cu^+	(277)	(ca. *26*)	251·5	*8·3*	243·2	*3·3*	239·9	*—34·8*	274·7	Abfall		
			ΔU	(*33*)		*27·0*		*25·8*		*27·6*		*32·6*			
	18	1	Ag^+	244·3	*19·8*	224·5	*7·1*	217·4	*5·1*	212·3	*—29·8*	242·1	„		
			ΔU	(*—20*)		*— 19·4*		*— 19·3*		*— 19·5*			Abfall		
		1	Hg^+	(264)	(ca. *20*)	243·9	*7·2*	236·7	*4·9*	231·8			„		
			ΔU	(*27*)		*26·9*		*27·4*		*28·2*			Anstieg		
	20	1	Tl^+	(237)	(*20*)	217·0	*7·7*	209·3	*5·7*	203·6			Abfall		

Ionenradius der Halogenionen →

8 Aussenelektronen

[1]) Die Dezimalen sind nur wegen des Ganges der ΔU-Werte aufgeführt. Siehe II, 2.
[2]) Die Pfeilrichtung zeigt Anstieg der Werte an.

[1]) Die Dezimalen sind nur wegen des Ganges der ΔU-Werte aufgeführt. Siehe II, 2.
[2]) Die Pfeilrichtung zeigt Anstieg der Werte an.

Tabelle 13.

Kation		Gitterenergie U der festen Stoffe in k cal. bezogen auf 1 Mol (Die Fluoride sind unsicherer als die übrigen Halogenide)									Gang der U- u. ΔU-Werte von F^- zu J^-	Gang bei variiertem Kation	
Zahl der Aussen-elektr.	Symbol	F^-	$\Delta_1 U$	Cl^-	$\Delta_1 U$	Br^-	$\Delta_1 U$	J^-	$\Delta_1 U$	(CN^-)		U	$\Delta_1 U$
8	Mg^{++}	748·2	*111·8*	636.4	*30·0*	606·4	*26·2*	580·2			Abfall	↑	↑
	ΔU	*94·6*		*83·6*		*83·0*		*81·8*			„		
8	Ca^{++}	653·6	*100·8*	552·8	*29·4*	523·4	*25·0*	498·4			„		
	$\Delta U - \Delta S$	*31·2*		*23·8*		*21·7*		*22·5*			„		
8	Sr^{++} [1])	622·4	*93·4*	529·0	*27·4*	501·7	*25·8*	475·9			„		
	$\Delta U - \Delta S$	*47·4*		*37·6*		*35·7*		*36·6*			„		
8	Ba^{++} [1])	575·0	*83·6*	491·4	*25·4*	466·0	*26·8*	439·3	*−59·7*	499·0	„		
	$U_{Mg} - U_{Zn}$			*− 79·2*		*− 87·4*		*− 97·4*			Anstieg	↑	↑
18	Zn^{++}			715·6	*22·0*	693·6	*16·0*	677·6	*−79·6*	757·2	Abfall		
	ΔU			*40·4*		*37·2*		*36·8*		*54·4*	„		
18	Cd^{++}			675·2	*18·8*	656·4	*15·6*	640·8	*−62·0*	702·8	„		
	ΔU			*− 26·2*		*− 31·4*		*− 41·4*		*− 49·6*	Anstieg!		
18?	Hg^{++}			701·4	*13·6*	687·8	*5·6*	682·2	*− 70·2*	752·4	Abfall	↓	
	ΔU			*96·6*		*102·2*		*110·4*			Anstieg		
20	Pb^{++}	681·6	*76·8*	604·8	*19·2*	585·6	*13·8*	571·8			Abfall		

[1]) Bei den Sr^{++}- und Ba^{++}-Salzen mussten die Differenzen der Sublimationswärmen der Metalle ΔS vernachlässigt werden. Zu den U_{Sr}-Werten ist also noch $S_{Ca} - S_{Sr}$ und zu den Gitterenergien der Ba-Verbindungen $S_{Ca} - S_{Ba}$ zu addieren.

traktion der Sublimationswärmen $S_{[\,]}$ einstweilen nur mit einiger Annäherung die auf empirische Daten gegründeten Ionisierungsarbeiten berechnen, die in Tabelle 14 aufgeführt sind.

Tabelle 14.
Ionisierungsarbeit $U_{(\,)}$ der gasförmigen Stoffe pro Mol in k cal.
(Näherungswerte.)

	F	ΔU	Cl	ΔU	Br	ΔU	J
H	375	*43*	332[1]	*14*	318[1]	*9*	309[1]
ΔU	*154*		*142*		*143*		*149*
Li	221	*31*	190	*15*	175	*15*	160
ΔU	*39*		*33*		*25*		*19*
Na	182	*25*	157	*7*	150	*9*	141
ΔU	*7*		*12*		*13*		*13*
K	175	*30*	145	*8*	137	*9*	128
ΔU	*6*		*3*		*2*		*4*
Rb	169	*27*	142	*7*	135	*11*	124
ΔU	*2*		*4*		*6*		*4*
Cs	167	*29*	138	*9*	129	*9*	120

3. Vergleich der empirischen Gitterenergien der Alkalihalogenide mit denen der Bornschen Theorie.

Die elektrostatische Theorie der Alkalihalogenide von Born und Landé[2]) ergibt für die Gitterenergie den Ausdruck

$$U = \frac{n-1}{n}\frac{k'}{r}. \tag{10}$$

Hierin ist r der Gitterabstand, k' eine Konstante, die nur vom Kristalltypus abhängt und n der Exponent von $\frac{1}{r}$ im Abstossungspotential. In dem Faktor

$$\frac{n-1}{n} = 1 - \frac{1}{n}$$

rührt der erste Summand von den Coulombschen Anziehungskräften, der zweite von den Abstossungskräften her. Führt man an Stelle der Grösse r das Molekularvolumen V ein, so wird die Formel:

---

[1]) Experimentelle Werte von P. Knipping, loc. cit.

[2]) Born und Landé, Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. 1048 (1918); Verh. d. d. Physik. Ges. **20**, 202, 210 (1918).

Tabelle 15.

	F	*Cl*	*Br*	*J*
Li	278 (284)	229 (224)	215 (210)	200 (194)
Na	243 (248)	205 (204)	192 (193)	180 (178)
K	220 (215)	189 (183)	178 (175)	167 (163)
Rb	212 (200)	183 (175)	174 (167)	163 (157)

Tabelle 16.

	F	*Δ*	*Cl*	*Δ*	*Br*	*Δ*	*J*
Li		*(48·7)*		*14·1 (11·6)*		*14·2 (14·6)*	
Na		*(38·7)*		*12·2 (10·0)*		*12·4 (13·3)*	
Δ	*23·5 (29·6)*		*15·9 (18·7)*		*14·4 (16·3)*		*12·7 (13·2)*
K		*(27·8)*		*10·7 (7·6)*		*10·7 (10·2)*	
Δ	*7·7*		*5·2 (7·4)*		*4·5 (6·6)*		*4·0 (5·6)*
Rb				*9·9 (6·8)*		*10·2 (9·2)*	

$$U = \frac{n-1}{n} K \sqrt[3]{\frac{1}{V}}\,. \qquad (10a)$$

Für Kristalle vom $NaCl$-Typus mit einwertigen Ionen ist K (das natürlich wieder nur vom Gittertypus abhängt) $= 613\,k$ cal. Born und Fajans haben die Theorie an den Bildungs- und Lösungswärmen geprüft, wobei teils Differenzen, teils Differenzen von Differenzen benutzt werden mussten. Die Werte von Knipping und Franck ermöglichen eine Prüfung der Absolutwerte der Alkalihalogenide. Born und Gerlach[1]) haben das für NaJ durchgeführt und festgestellt, dass der theoretische Wert um etwa 10% zu niedrig ist. Aus Tabelle 12 und

[1]) Born und Gerlach, loc. cit.

den etwa bei Fajans und Herzfeld[1]) zusammengestellten theoretischen Werten sieht man, dass die Gitterenergien aller Alkalihalogenide 10—20% höher liegen, als die aus der Theorie von Born sich ergebenden. Die Übereinstimmung wird wesentlich besser, wenn man den Faktor $\frac{n-1}{n}$, der bei Born $^8/_9$ beträgt, durch 1 ersetzt, also nur die Wirkung der Coulombschen Kräfte berücksichtigt. Das zeigt Tabelle 15, in der die so berechneten Werte in Klammern unter den auf experimentelle Daten gegründeten aufgeführt sind. Die Differenzen der Gitterenergien der Alkalihalogenide (Tabelle 12) stimmen mit denen aus der ursprünglichen Bornschen Theorie einigermassen überein, wie man aus Tabelle 16 sieht, in der die mit (10) berechneten Werte eingeklammert unter den empirischen stehen. Der Gang der Differenzen verläuft auch in derselben Richtung für die beiden Reihen von Werten. Hiernach erscheint es berechtigt (siehe I, 2a), die aus der Theorie sich ergebenden Werte für $U_{MF} - U_{MCl}$ zu benutzen, da der Wert von U_{HF} als experimentelle Unterlage fehlt.

Zusammenfassung.

Um in der nachfolgenden Arbeit die Regelmässigkeiten der Bildungswärmen anorganischer Verbindungen auf ihre Bedeutung untersuchen zu können, und um die Zusammenhänge der Bildungswärmen mit den Ioneneigenschaften Ladung, Radius und Struktur feststellen zu können, wird in der vorliegenden Mitteilung nur das erforderliche Tatsachenmaterial zusammengestellt:

Aus den nach den Ioneneigenschaften systematisch eingeteilten Bildungswärmen werden die Gitterenergien bzw. Ionisierungsarbeiten von etwa 100 Stoffen auf Grund neuerer experimenteller Daten berechnet oder geschätzt; von zahlreichen anderen Stoffen, bei denen die Daten nicht ausreichen, werden die Differenzen der Gitterenergien und damit ihr Gang festgestellt.

[1]) Fajans und Herzfeld, loc. cit.

München, Chemisches Laboratorium der bayrischen Akademie der Wissenschaften, Physik.-chem. Abteilung.

April 1922.

Zusammenhänge zwischen Bildungswärmen, Gitterenergien und Ioneneigenschaften.

5. Mitteilung über Ioneneigenschaften und chemische Tatsachen.

Von

H. G. Grimm.

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 5. 22.)

Inhalt.

Einleitung.

In einer Arbeit über „Ioneneigenschaften und kristallochemische Verwandtschaft I“[1]) wurden als Faktoren der elektrostatischen Wirkung der Ionen in Kristallen unterschieden: 1. die Ladung, 2. der Radius, 3. die Struktur, besonders die Zahl der Elektronen an der Ionenoberfläche. Je nach der Zahl dieser „Aussenelektronen“ wurden etwa sechs Hauptionenarten unterschieden, die in Abschnitt I, 2 dieser Abhandlung aufgeführt sind. Zwischen den genannten Eigenschaften der Ionen, Ladung, Radius und Bau einerseits und den physikalischen und chemischen Eigenschaften der die Ionen enthaltenden Verbindungen

---

[1]) H. Grimm, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 353 (1921).

andrerseits, liessen sich zahlreiche Zusammenhänge auffinden, deren einfachster durch folgende Ungleichung wiedergegeben wird:

$$\varphi_A - \varphi_{Ne} > \varphi_X - \varphi_{Kr} > \varphi_{Kr} - \varphi_A. \quad (11)^{1)}$$

Hierin bezeichnet φ den Zahlenwert einer bestimmten Eigenschaft (z. B. Gitterabstand, Siedepunkt, Atomrefraktion, Molekularvolumen im flüssigen Zustand usw.) und der Index gibt das Edelgas an, dessen Struktur für das betreffende Ion anzunehmen ist. So wächst, um ein Beispiel herauszugreifen, der Gitterabstand eines Alkalihalogenids bei Ersatz von F^- durch Cl^- stark, beim Übergang von Cl^- zu Br^- nur wenig, beim Übergang von Br^- zu J^- mittelstark. Die Ungleichung (11) hat ihren Grund in der Abstufung der Radien der aussen gleichgebauten Ionen (Achterschale nach W. Kossel, G. N. Lewis und N. Bohr), für die (11) ebenfalls gilt. In einer Arbeit über „Isomorphie und Ionenbau"[2]) wurde dann der innige Zusammenhang zwischen der charakteristischen Abstufung der Ionenradien und dem Grad der Isomorphie, gemessen am Grad der Mischbarkeit, aufgezeigt.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, auch thermochemische Grössen, insbesondere die Bildungswärmen anorganischer und einige Verbrennungswärmen organischer Verbindungen mit unseren heutigen Kenntnissen über die Eigenschaften der Ionen zu verknüpfen. An Hand des in der vorangehenden Mitteilung zusammengestellten Materials lassen sich zunächst die Einflüsse von Radius, Bau und Ladung der Ionen auf die mit der Bildungswärme in einfachem Zusammenhang stehende Gitterenergie nachweisen. Dabei wird sich jedoch für die Kohlenstoffhalogenide eine Ausnahmestellung unter den Halogeniden ergeben, die mit der Annahme ionogener Bindung im CCl_4 usw. nicht vereinbar erscheint. Ferner werden die bekannten „Regelmässigkeiten" der Bildungswärmen fester und gelöster Stoffe auf ihr Zustandekommen untersucht, wobei sich in zahlreichen Fällen der Gang der Bildungswärmen auf den Gang von drei einfacheren thermochemischen Grössen zurückführen lässt.

I. Ioneneigenschaften und Gitterenergien.

1. Einfluss des Radius der Ionen.

Aus der letzten Spalte der Tabellen 4, 5, 6, 8 der vorhergehenden Arbeit ist ersichtlich, dass die Regelmässigkeiten im Gang der Bildungswärmen zahlreiche Ausnahmen aufweisen und dass kein ein-

[1]) Die Numerierung der Formeln und Tabellen schliesst an die der vorangehenden Mitteilung an.

[2]) H. Grimm, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 75 (1922).

facher Zusammenhang zwischen Bildungswärme und Ionengrösse existiert. Die Untersuchung des Ganges der Gitterenergien jedoch zeigt die eindeutige Abhängigkeit dieser Grösse vom Radius des variierten Ions, wenn Ladung und Zahl der Aussenelektronen bei diesem Ion konstant gehalten werden.

Die Reihenfolge der Ionenradien sowie ihre charakteristische Abstufung (11) wird hierzu der eingangs zitierten Arbeit entnommen.

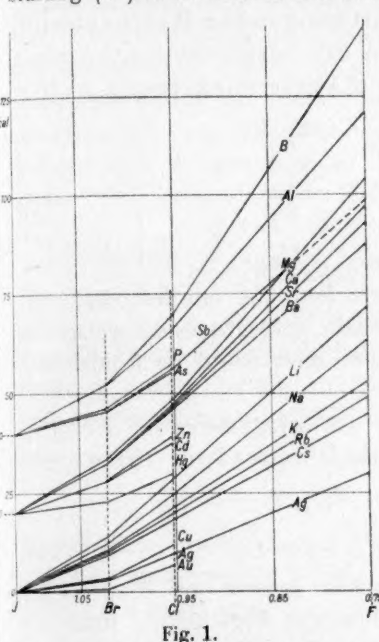


Fig. 1.
Gitterenergien fester Halogenide pro Grammäquivalent.

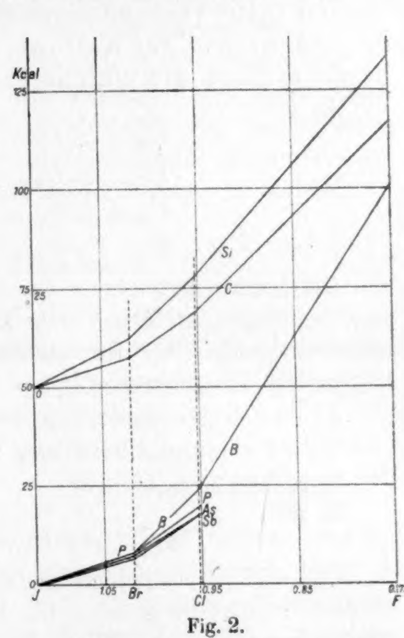


Fig. 2.
Ionisierungsarbeiten gasförmiger Halogenide pro Grammäquivalent.

Um einen Teil des Materials der Tabellen 4—9 zu veranschaulichen, wurde eine graphische Darstellung gewählt: Trägt man in einem Koordinatensystem die Radien der Halogenionen[1]) als Abszissen, die Gitterenergien fester Stoffe als Ordinaten auf, so resultiert Fig. 1, in der mangels Kenntnis der Absolutwerte der Gitterenergien in der

[1]) Es wurden die Ionenradien von Fajans und Herzfeld [Zeitschr. f. Physik **2**, 322 (1920)] benutzt, doch hätten auch die Werte anderer Autoren verwendet werden können, da sie trotz erheblicher Differenzen der Absolutwerte alle eine ähnliche charakteristische Abstufung zeigen. Eine Zusammenstellung der nach verschiedenen Methoden ermittelten Ionenradien findet sich bei Grimm, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 78 (1922). Ionenradien der Alkalien sind bei R. Lorenz, Zeitschr. f. Physik **6**, 272 (1921), zusammengestellt.

3. Gruppe des periodischen Systems die Gitterenergien der Jodide in allen Gruppen willkürlich gleich Null gesetzt wurden. In Fig. 2 sind ganz entsprechend die Ionisierungsarbeiten einiger gasförmiger Halogenide der 3., 4. und 5. Gruppe aufgetragen. Aus diesen Figuren und besonders aus den Tabellen 4—9 lassen sich nunmehr folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Ionisierungsarbeit gasförmiger und die Gitterenergie fester Verbindungen **fällt** mit steigendem Radius sowohl des Anions wie des Kations, wenn die verglichenen Anionen bzw. Kationen die gleiche Zahl von Aussenelektronen haben.

Es gilt:

$$\left.\begin{array}{l} U_{F^-} > U_{Cl^-} > U_{Br^-} > U_{J^-} \\ U_{Na^+} > U_{K^+} > U_{Rb^+} > U_{Cs^+} \\ U_{Mg^{++}} > U_{Ca^{++}} > U_{Sr^{++}} > U_{Ba^{++}} \\ U_{Cu^+} > U_{Ag^+}, \quad U_{Zn^{++}} > U_{Cd^{++}} \end{array}\right\} \quad (12)$$

Die Indizes bezeichnen das variierte Ion, das mit festgehaltenen, aber beliebigen, einfachen oder komplexen, entgegengesetzt geladenen Ionen verbunden ist. Hervorzuheben ist, dass auch die Kohlenstoffhalogenide (12) gehorchen.

2. Die Gitterenergien zeigen im allgemeinen dieselbe charakteristische Abstufung wie die Ionenradien, für welche die Ungleichung (11) gilt.

Es gilt

$$U_{Ne} - U_{A} > U_{Kr} - U_{X} > U_{A} - U_{Kr} \; [1]. \quad (11a)$$

$U_{Br^-} - U_{J^-}$ ist jedoch meistens nicht grösser als $U_{Cl^-} - U_{Br^-}$, sondern annähernd gleich. Die Unstimmigkeit liegt jedoch innerhalb der Fehlergrenzen der Werte für die additiven Konstanten B_{BrJ} und B_{ClBr} (S. 116) und damit der ΔU-Werte; eine Entscheidung, ob hier (11a) gilt oder nicht, kann daher nicht getroffen werden. Die Halogenide der Ionen der Nebenreihen (18 Aussenelektronen) weichen stärker ab, sodass bisweilen $U_{Br} - U_{J} < U_{Cl} - U_{Br}$ ist.

3. Die Differenzen zwischen den Gitterenergien der Verbindungen zweier aussen gleichgebauter Anionen (Kationen) mit einem gemeinsamen Kation (Anion) mit derselben Aussenschale fallen mit steigendem Radius des gemeinsamen Ions[2].

[1] Die Vorzeichen sind gegen (11) vertauscht, da ja U mit steigendem Radius fällt.

[2] Die Regel ergibt sich auch, wie man leicht einsehen kann, aus dem entsprechenden Satz für die Gitterabstände von Fajans und Grimm (Zeitschr. f. Physik 2, 307, 1920) und der Bornschen Formel $U = \frac{K}{r}$.

Z. B. gilt

$$U_{NaCl} - U_{NaBr} > U_{KCl} - U_{KBr} > U_{RbCl} - U_{RbBr}.$$

Die Regel gilt für Verbindungen mit Kationen der 1. und 2. Gruppe, mit Anionen der 7. und sehr wahrscheinlich auch der 6. Gruppe (siehe Tabelle 4, 6, 8, 12, 13) des periodischen Systems.

In Fig. 1 und 2 ist das Steigen der U-Werte mit fallendem Halogenionenradius ohne weiteres zu sehen. Den Abfall der Differenzen der U-Werte (Satz 3) sieht man daran, dass die Kurven der U-Werte um so flacheren Anstieg in jeder Gruppe zeigen, je grösser das gemeinsame Kation ist. Sehr geringe Abweichungen von dieser Regel bei Bromiden und Chloriden von *Ba* und *Sr*, die in Fig. 1 nicht sichtbar gemacht werden konnten, dürften nicht reell sein, wie der Weiterverlauf der Kurven zu den Fluoriden deutlich zeigt.

2. Einfluss des Ionenbaues.

a) Diskussion der Tatsachen.

Die Prüfung, ob sich bei festgehaltener Ladung die Struktur der Ionen in ihrem Einfluß auf die Gitterenergie nachweisen lässt, muss sich auf verschieden gebaute Kationen, z. B.

	H^+,	Li^+,	Na^+,	Cu^+,	Hg^+,	Tl^+ usw.
mit	0	2	8	18		20 Aussenelektronen

beschränken, da die negativen Atomionen (mit Ausnahme von H^-) alle eine Achterschale haben. In der mehrfach erwähnten Arbeit ist versucht worden, eine Einteilung der in Kristallen auftretenden Ionen nach der Struktur der Oberfläche, speziell nach der Zahl der Aussenelektronen vorzunehmen. In einer Ergänzung[1]) wurden dann die Ionenarten als „periodisches System der Atomionen“ zusammenzufassen versucht. Es wurden dort unterschieden:

1. Ionen mit 0 Aussenelektronen: H^+,
2. Ionen vom *He*-Typus mit 2 Aussenelektronen
3. Ionen vom *Ne*, *A*, *Kr*, *X*, *Em*-Typus mit 8 Aussenelektronen
4. Ionen vom Cu^+, Ag^+, Au^+-Typus mit 18 Aussenelektronen

(2.–4.: aus vollständigen Schalen aufgebaut,)

5. Ionen vom Typus Mn^{++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++} (Übergangsionen der Triadenelemente) mit unvollständiger Aussenschale,

[1]) H. G. Grimm, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 410 (1922).

6. Ionen der seltenen Erden mit einer unvollständigen Innenschale und einer konstanten Zahl von Aussenelektronen (8 oder 9 Aussenelektronen),
7. Ionen vom Typus des Tl^+, Pb^{++} mit vermutlich 20 Aussenelektronen.

In den Tabellen 4, 6, 12, 13 wurde auf die Unterschiede in der Zahl der Aussenelektronen durch besondere Spalten aufmerksam gemacht; Verbindungen mit verschieden gebauten Ionen wurden in Tab. 4 und 6 durch Striche getrennt, so z. B. in Tabelle 4 die Halogenide von H^+ und Li^+, von Li^+ und Na^+, von Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ und Cu^+, Ag^+, Au^+, diese wieder von Tl^+ usw. Um einen Teil des Zahlenmaterials zu veranschaulichen, wurden in Fig. 3 die Gitterenergien der Halogenide der Alkalimetalle und von Cu^+, Ag^+, Tl^+, Hg^+ gegen die Gitterenergien der entsprechenden *Na*-Halogenide aufgetragen. Es ergibt sich dabei als bemerkenswerte Tatsache, dass diese Gitterenergien auf angenähert geraden Linien liegen, ähnlich wie das bei den Molekularvolumina der Alkalihalogenide[1]) der Fall war. D. h. es gilt angenähert die Gleichung

$$U_{MX} = \alpha U_{NaX} + a, \qquad (13)$$

wobei α und a nur vom Metall M, nicht von X abhängen.

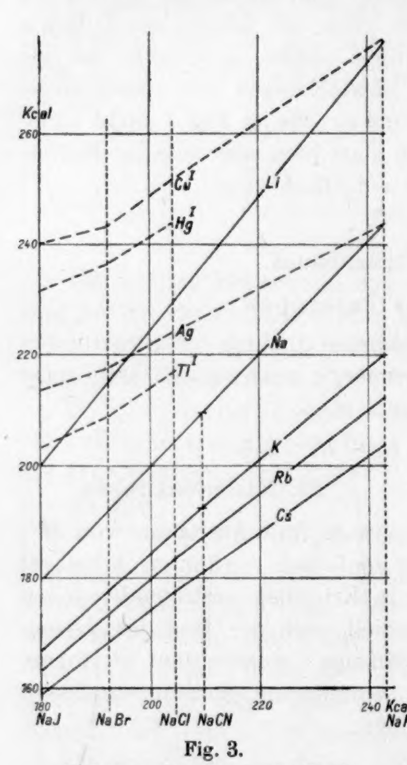


Fig. 3.
Gitterenergien der festen Stoffe.

Die Schlüsse, die sich aus den Tabellen ziehen lassen und teilweise aus Fig. 3 direkt zu ersehen sind, können folgendermassen zusammengefasst werden.

1. (Tabellen 6, 12 und 14.) Die H^+-Verbindungen erfordern entsprechend der singulären Stellung der punktförmigen positiven Ladung stets eine erheblich höhere Ionisierungsarbeit als die ent-

[1]) K. Fajans und H. Grimm, Zeitschr. f. Physik **2**, 299 (1920). Über „Linearbeziehungen im Periodischen System" siehe W. Biltz, Zeitschr. f. Elektroch. **28**, 65 (1922).

sprechenden Verbindungen mit andern einwertigen Kationen M^+. Es gilt

$$U_{H^+} > U_{M^+}. \tag{14}$$

2. (Tabellen 6, 12 und 14.) Die Salze des Li^+ mit 2 Aussenelektronen haben höhere Gitterenergien als die der Salze des Na^+ mit 8 Aussenelektronen.

$$U_{Li^+} > U_{Na^+}. \tag{15}$$

3. (Tabellen 7, 9, 12, 13.) Die Gitterenergien von Verbindungen mit Kationen aus den Nebenreihen der grossen Perioden (18 Aussenelektronen) sind erheblich grösser als die der Verbindungen mit Kationen der gleichen Periode mit Achterschale[1]. So gilt z. B.

$$U_{Cu^+} > U_{K^+}; \quad U_{Zn^{++}} > U_{Ca^{++}}. \tag{16}$$

4. (Tabellen 4 und 12.) Die Halogenide der Kationen der Nebenreihen (z. B. Cu^+, Ag^+, Zn^{++} usw.) zeigen eine viel geringere Abhängigkeit[2] der Gitterenergie vom Anionenradius als die Halogenide der Kationen der Hauptreihen, die eine Achterschale haben.

In Fig. 1 und 3 sieht man sofort, dass die Kurven, die die Gitterenergien der Cu^+- und Ag^+-Halogenide verbinden, einen viel flacheren Verlauf zeigen, als die der Alkalihalogenide.

5. Eine Folge der Regeln 3 und 4 ist, dass die Differenzen der Gitterenergien zwischen den Salzen zweier verschieden gebauter Kationen (z. B. Na^+ und Ag^+) mit gemeinsamem Anion mit steigendem Radius des gemeinsamen Ions steigen.

So haben z. B. NaF und AgF nahezu gleiche Gitterenergien, dagegen ist U_{AgJ} um etwa $35\,k$ cal. grösser als U_{NaJ}. In den Tabellen 12 und 13 wurden besondere Spalten über den Gang der U-Werte und der $\varDelta U$-Werte aufgenommen, die den soeben besprochenen Anstieg der $\varDelta U$-Werte zwischen H^+ und Li^+, Na^+ und Cu^+, Hg^+ und Tl^+, Mg^{++} und Zn^{++}, Hg^{++} und Pb^{++}, nicht aber zwischen Li^+- und Na^+-Salzen zeigt.

6. Die Hg^{++}-Salze haben wahrscheinlich (Tabellen 9 und 13) grössere

---

[1]) Die Tatsache, dass die Cl-, Br- und J-Verbindungen von Ag-Salzen höhere Gitterenergie haben als die entsprechenden Na-Salze, hat schon früher F. Haber, Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. 1919, S. 992, festgestellt.

[2]) Diese Tatsache wurde loc. cit. S. 359 unter den Gründen aufgeführt, die dafür sprechen, dass die Ionen der Nebenreihen, also z. B. Cu^+, Ag^+ eine von 8 erheblich verschiedene Zahl von Aussenelektronen aufweisen müssen.

Gitterenergien als die *Cd*-Salze[1]). Die Differenzen $U_{Cd} - U_{Hg}$ zeigen auch Anstieg von F zu J, was im allgemeinen nur bei verschieden gebauten Ionen vorkommt. Ob der Radius von $Hg^{++} > Cd^{++}$ ist, ob man auf verschiedenen Bau des Cd^{++}- und Hg^{++}-Ions oder schliesslich auf verschiedenartigen Bindungsmechanismus in *Cd*- und *Hg*-Verbindungen schliessen soll, muss dahingestellt bleiben, zumal die Ionisierungsspannung des Hg^{++} noch sehr unsicher ist[2]).

7. Die Ionen vom Typus des Tl^{+}, Pb^{++} (vermutlich 20 Aussenelektronen) zeigen in bezug auf die Gitterenergien ähnliches Verhalten wie die Ionen vom Cu^{+}-Typus. Man sieht dies in Fig. 3 an dem flachen Anstieg der Kurve der Tl^{+}-Halogenide.

Als Tatsache ist zu konstatieren:

$$\left.\begin{array}{ll} U_{Cu^+} > U_{Ag^+} > U_{Tl^+} & \text{(Tab. 7, 12)} \\ U_{Zn^{++}} > U_{Cd^{++}} > U_{Pb^{++}} & \text{(Tab. 9, 13).} \end{array}\right\} \quad (17)$$

Für Hg^{+}-Salze gilt:

$$U_{Cu^+} > U_{Hg^+} > U_{Ag^+} \quad \text{(Tab. 7, 12).}$$

8. (Tab. 4, Fig. 1.) Die Differenzen der Ionisierungsarbeiten von Halogeniden mit einem Kation der *He*- und einem Kation der *Ne*-Konfiguration fallen mit steigendem Radius des gemeinsamen Ions, wie es nach I, 2, Ziffer 3 auch der Fall ist, wenn beide Kationen eine Achterschale haben. Es gilt z. B.:

$$\left.\begin{array}{l} U_{LiF} - U_{LiJ} > U_{NaF} - U_{NaJ} \\ U_{BF_3} - U_{BBr_3} > U_{AlF_3} - U_{AlBr_3}. \end{array}\right\} \quad (18)$$

In Fig. 1 kommt dies darin zum Ausdruck, dass die *Li*- und *B*-Verbindungen den raschesten Anstieg der *U*-Werte ihrer Gruppe zeigen. In der 4. Gruppe tritt dagegen eine auffällige Anomalie (die sich anscheinend auch bei den *O*- und *S*-Verbindungen wiederfindet) in die Erscheinung, denn für sie gilt das Umgekehrte wie bei *Li* und *Na*, *B* und *Al*:

$$U_{CF_4} - U_{CJ_4} < U_{SiF_4} - U_{SiJ_4}. \quad (19)$$

In Fig. 2 sieht man daher die *C*-Kurve unter der der *Si*-Kurve. Weitere Anomalien der *C*-Halogenide werden im Abschnitt I, 3 besprochen.

---

[1]) Fig. 1 scheint ja das Gegenteil zu zeigen, doch wurden dort nur die Differenzen der Gitterenergien unter Nullsetzung der Jodide aufgetragen.

[2]) Herr Prof. Fajans machte mich darauf aufmerksam, dass mit dieser Anomalie im Verhalten der Hg^{++}-Salze die hohe Flüchtigkeit und geringe Dissoziation dieser Verbindungen zusammenhängen könne.

b) Gitterenergien isomorpher Substanzen.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde kurz darauf hingewiesen, dass sich nur diejenigen Salze isomorph vertreten können, die ausser gleichem Raumgitter auch ähnliche Gitterabstände haben. Es ist nun von Interesse, zu untersuchen, ob auch die Gitterenergien isomorpher Salze ähnlich sind. Bei Salzen mit Ionen gleicher Aussenschale, z. B. bei den Alkalihalogeniden (ohne *Li*-Salze), folgt dies nach Born und Landé aus dem Zusammenhang zwischen Gitterabstand und Gitterenergie. (Siehe Abschnitt III, 3 der vorangehenden Arbeit.) Bei Salzen dagegen, deren austauschbare Ionen verschiedene Aussenschalen haben, z. B. bei Mg^{++} mit 8, Zn^{++} mit 18 Aussenelektronen, unterscheiden sich die Gitterenergien erheblich. In Tabellen 7, 9, 12 und 13 sieht man z. B., dass Na^{+}- und Ag^{+}-, Mg^{++}- und Zn^{++}-, Sr^{++}- und Pb^{++}-Salze, trotzdem vielfach große Ähnlichkeit der Gitterabstände zu konstatieren ist, recht verschiedene Gitterenergien haben, und zwar haben im allgemeinen die Salze mit Ionen der Nebenreihen (18 oder 20 Aussenelektronen), hier Ag^{+}-, Zn^{++}-, Pb^{++}-Salze, die höheren Gitterenergien, Die Ursache dieser Tatsache kann nur darin liegen, dass die verschiedene Struktur der Ionenoberfläche in verschiedener Weise auf die Gitterenergie und den Gitterabstand einwirkt[2]). Bei *AgCl* z. B. ist der Gitterabstand nur um $1^1/_2\,\%$ kleiner als bei *NaCl*, dagegen die Gitterenergie um etwa $10\,\%$ grösser. Vergleicht man allgemein Silberhalogenide mit beliebigen Alkalihalogeniden von gleichem Gitter und ähnlichem Gitterabstand r, also *AgCl* mit *NaCl*, *AgBr* mit *NaBr*, *AgF*[3]) mit *KF*, so ist die Energie nach Tabelle 12 um ungefähr $10\,\%$ grösser, d. h. wenn M ein Alkalimetall bedeutet und A eine Konstante ist, so gilt:

$$\left.\begin{aligned} U_{Ag} &= \frac{A_{Ag}}{r} \\ U_{M} &= \frac{A_{M}}{r} \\ \hline A_{Ag} &\sim 1{\cdot}1\, A_{M}. \end{aligned}\right\} \qquad (20)$$

Das liesse sich vielleicht folgendermassen deuten: Nach Born hätte man zu schreiben

$$A = k' \frac{n-1}{n}$$

[1]) H. Grimm, loc. cit.

[2]) Ebenda, loc. cit. S. 360.

[3]) Ob das *AgF* das *NaCl*-Gitter hat, ist noch nicht festgestellt.

wo k' nur von dem Gitter abhängt und n der Exponent des Abstossungspotentials ist. Setzt man für die Alkalihalogenide $n = 9$[1]), so folgt für Ag^+:

$$\frac{n'-1}{n'} = 1{\cdot}1 \cdot \frac{8}{9}. \tag{20a}$$

Daraus würde folgen, dass der Exponent des Abstossungspotentials bei Ag^+ wesentlich grösser ist als beim Alkaliion, was durch die höhere Symmetrie der 18-Schale gegenüber der 8-Schale verständlich ist. Bei den Ionisierungsspannungen der Elemente liegen ähnliche Verhältnisse vor, wie an anderer Stelle bereits erwähnt wurde[2]).

Die den K^+- und Rb^+-Salzen vielfach isomorphen NH_4^+-Halogenide zeigen nach Tabelle 4 Ähnlichkeiten im Gang der Gitterenergien. Ebenso zeigen die Cyanide in Tabelle 14 Gitterenergien, die denen der Chloride am nächsten stehen; bei NH_4^+ und CN^- kommt also die chemische und kristallographische Ähnlichkeit offenbar auch bei den Gitterenergien zum Ausdruck.

Endlich zeigen auch OH^- und F^-, die sich in grösseren Molekülen isomorph vertreten können, einige Ähnlichkeit im Gang der Gitterenergien wie man in Tabellen 6 und 8 sehen kann.

3. Einfluss der Ionenladung.

Dem Zusammenhang zwischen Ionisierungsarbeit und Ladung der Ionen nachzugehen, ist besonders interessant, da sich hierbei möglicherweise eine Grenze zwischen „heteropolarer" und „homöopolarer" Bindung, z. B. in der Reihe LiX, BeX_2, BX_3, CX_4 (X-Halogen), feststellen liesse. Das vorhandene Material deutet nun, wie sich im folgenden zeigen wird, tatsächlich auf das Vorhandensein einer solchen Grenze hin. In Fig. 4 sind wiederum die Ionenradien der Halogene als Abszissen, die Ionisierungsarbeiten bzw. Gitterenergien als Ordinaten aufgetragen. Die Ionisierungsarbeit der Jodide wurde willkürlich gleich Null[3]) gesetzt, da lediglich der Gang von Interesse ist und Absolutwerte nur bei *Li*-, *Na*- und *Mg*-Verbindungen bekannt sind. Nicht einmal die Reihenfolge der Ionisierungsarbeiten von Verbindungen mit gleichgebauten, verschieden geladenen Kationen und konstantem Anion ist bekannt, also etwa der Reihe LiJ, BeJ_2, BJ_3, CJ_4. Es wird in Fig. 4 also nur der Anstieg der U-Werte mit fallendem Halogenionenradius

[1]) Man müsste dann nach Tabelle 15 allerdings für k' einen grösseren als den aus der Bornschen Theorie sich ergebenden Wert einsetzen.

[2]) H. Grimm, loc. cit., S. 362.

[3]) Siehe hierzu Gleichung (31) und (31a) im Anhang III, 1.

für die verschieden geladenen Kationen verglichen. Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf feste Substanzen, die gestrichelten auf gasförmige. Da nämlich die Kristallgitter der meisten hier behandelten Halogenide ebenso unbekannt sind wie die Kräfte, die die Kristallgitter zusammenhalten[1], ist es notwendig, gasförmige Stoffe zu vergleichen. Die hierzu nötigen $\frac{\Delta U}{m}$-Werte entnehmen wir für *Li*- und *Na*-Salze der Tabelle 14, für die Verbindungen von *B*, *C*, *Si* der Tabelle 5.

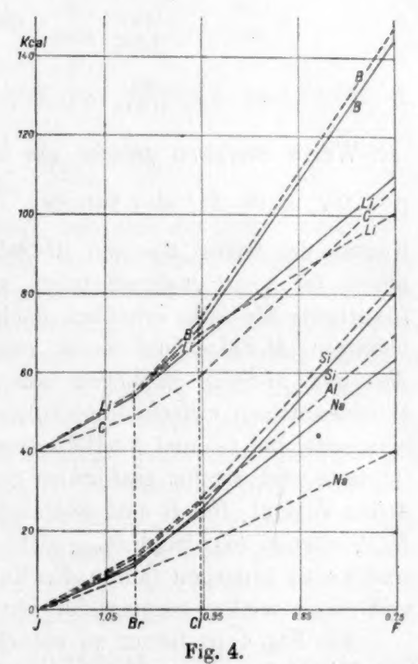


Fig. 4.
Gitterenergien (ausgezogene Kurven) der festen Stoffe und Ionisierungsarbeiten (gestrichelte Kurven) der gasförmigen Stoffe pro Grammäquivalent.

Die festen *Mg*- und *Al*-Salze sind in der Fig. 4 nicht gesondert eingezeichnet, da der Gang ihrer Gitterenergien nahezu mit dem der *Si*-Halogenide zusammenfällt, und zwar liegt die Kurve der *Mg*-Salze etwas über der der *Al*-Salze.

Um zu beurteilen, wie sich die gasförmigen *Mg*- und *Al*-Halogenide in Fig. 4 einfügen, entnehmen wir aus (1):

$$\Delta U_{()} = \Delta U - \Delta S_{[\,]}, \qquad (21)$$

worin $S_{[\,]}$ die Sublimationswärme der festen Halogenide bedeutet. Da diese S-Werte unbekannt sind, wurden als Mass für den Gang der Sublimationswärmen in Tabelle 17 die Schmelz- und Siedepunkte — letztere in Klammern — zusammengestellt. Für die *Al*-Verbindungen lässt sich aus den Siedepunkten die Grösse der ΔS-Werte in (21) mit der Troutonschen Regel roh schätzen und zwar $^1/_3\, \Delta S_{ClBr}$ und $^1/_3\, \Delta S_{BrJ}$ auf je etwa $-1\,k$ cal, $^1/_3\, \Delta S_{FCl}$ auf etwa $+12\,k$ cal. Bei den *Mg*-Halogeniden fehlen die Siedepunkte; die Schmelzpunkte liegen ähnlich wie bei den *Na*-Salzen. Man darf daher erwarten, dass die

[1]) W. Kossel (Zeitschr. f. Physik **1**, 395, 1920) wies darauf hin, dass aus den grossen Unterschieden der Siedepunkte in der Reihe NaF, MgF_2, AlF_3, CF_4 usw. auf sehr verschiedenartige zwischenmolekulare Kräfte zu schliessen sei.

Tabelle 17. Schmelz- und Siedepunkte (in Klammern).

	Na	*Mg*	*Al*	*Si*
F	988 (1695)	908	? (helle Rotgl.)	− 77 [1] (− 90) [3]
Cl	800 (1441)	708	190 [2] (183)	− 89 (+ 57)
Br	740 (1393)	695	93 (260)	+ 5 (153)
J	660 (1300)		ca. 185 (350)	120 (290)

ΔS-Werte merklich grösser als bei den *Al*-Salzen und ausnahmslos positiv, nach (21) also von den $\frac{\Delta U}{m}$-Werten abzuziehen sind. Da die Kurven der festen *Mg*- und *Al*-Salze, wie erwähnt, nahe zusammenliegen, ist somit wahrscheinlich gemacht, dass die Kurve der gasförmigen *Mg*-Salze erheblich flacher ansteigen wird, als die der gasförmigen *Al*-Salze und damit zwischen die Kurven der gasförmigen *Na*- und *Al*-Salze zu liegen kommt. Infolge der offenbar ganz verschiedenartigen zwischenmolekularen Kräfte bei *B*- und *Si*-Halogeniden einerseits, bei *Li*- und *Na*-Halogeniden andererseits, zeigen die Kurven für feste und die für gasförmige Stoffe in Fig. 4 einen sehr verschiedenen Verlauf. Bei *B*- und *Si*-Halogeniden liegen die Kurven B_{Gas} und B_{fest}, ebenso Si_{Gas} und Si_{fest} dicht beieinander [die ΔS-Werte in (21) sind klein], hingegen laufen die Kurven Li_{Gas} und Li_{fest}, ferner Na_{Gas} und Na_{fest} weiter auseinander [die ΔS-Werte in (21) sind erheblich].

Aus Fig. 4 ist ferner zu entnehmen:

Mit fallendem Anionenradius wächst die Ionisierungsarbeit pro Grammäquivalent (d. i. der Gang der ΔU-Werte der Tabellen 4 und 5) um so stärker, je höher die Ladung der gleichgebauten Kationen ist. Es gilt:

$$\frac{U_{(BX'_3)} - U_{(BX''_3)}}{3} > U_{(LiX')} - U_{(LiX'')} \tag{22a}$$

$$\frac{U_{(SiX'_4)} - U_{(SiX''_4)}}{4} > \frac{U_{(AlX'_3)} - U_{(AlX''_3)}}{3} > \left(\frac{U_{(MgX'_2)} - U_{(MgX''_2)}}{2}\right) > U_{(NaX')} - U_{(NaX'')} \tag{22b}$$

worin die Stellung der eingeklammerten *Mg*-Salze noch nicht ganz sicher ist.

[1]) Unter Druck von 2 Atm.

[2]) Unter Druck von 2·5 Atm.

[3]) Subl.-Druck bei − 89° 759 mm.

Tabelle 18.

	$\frac{U_F - U_{Cl}}{m}$	$\frac{U_{Cl} - U_{Br}}{m}$	$\frac{U_{Br} - U_J}{m}$
B $m = 3$	87 statt 75	21 statt 18	27
C $m = 4$	109 statt 47	27 statt 11	34 statt 8

Im Gegensatz hierzu ist die C-Kurve in Fig. 4 flacher als die B-Kurve. Es gilt also hier:

$$\frac{U_{(CX'_4)} - U_{(CX''_4)}}{4} < \frac{U_{(BX'_3)} - U_{(BX''_3)}}{3}. \tag{23}$$

Im Anhang III, 1 wird nun gezeigt, dass sich die Beziehungen (22a) und (22b) durch Überschlagsrechnung an einfachen Molekülmodellen ableiten lassen, wenn man heteropolare Bindungsart annimmt. Da wir bei den Alkali- und Erdalkaliverbindungen sicher wissen, dass heteropolare Bindung vorliegt, so können wir vermuten, dass sie auch dort möglich ist, wo die Beziehung (21b) besteht, also nicht nur bei *Na*- und *Mg*-, sondern auch bei *Al*- und *Si*-Verbindungen. Dass die C-Verbindungen der Beziehung (22b) nicht gehorchen, sondern (23) folgen, deutet darauf, dass für die C-Halogenide die Annahme von C^{4+}- und X^--Ionen **nicht** gemacht werden darf. Das geht auch zahlenmässig aus der im Anhang (III, 2) mitgeteilten Überschlagsrechnung an Molekülmodellen hervor. Dort ergibt sich für die Ionisierungsarbeiten der B- und C-Halogenide

$$U_{BX_3} = \frac{916}{a} \cdot 10^{-8}\,k\,\text{cal} \tag{24}$$

$$U_{CX_4} = \frac{1537}{a} \cdot 10^{-8}\,k\,\text{cal}, \tag{25}$$

worin a den Halogenionenradius bedeutet. Setzt man die Werte für a ein, die Fajans und Herzfeld[1]) angegeben haben, dann ergibt sich Tabelle 18, in der die theoretischen $\frac{\Delta U}{m}$-Werte mit den empirischen der Tabelle 5 verglichen werden. Während bei den B-Halogeniden die Unterschiede der empirischen und theoretischen ΔU-Werte nur etwa 20% betragen, weichen die entsprechenden Werte bei C-Halogeniden um mehrere 100% voneinander ab.

[1]) Fajans und Herzfeld, loc. cit.

II. Die Bedeutung der Regelmässigkeiten der Bildungswärmen.

Die bisherigen Ergebnisse ermöglichen es, im Verein mit dem Kreisprozessschema (1) einige der bekannten Regelmässigkeiten der Bildungswärmen und die Ausnahmen von den Regeln auf ihr Zustandekommen zu untersuchen. Zunächst werden die Regelmässigkeiten der Bildungswärmen fester und gelöster Stoffe innerhalb derselben Gruppe, dann innerhalb derselben Periode des periodischen Systems behandelt.

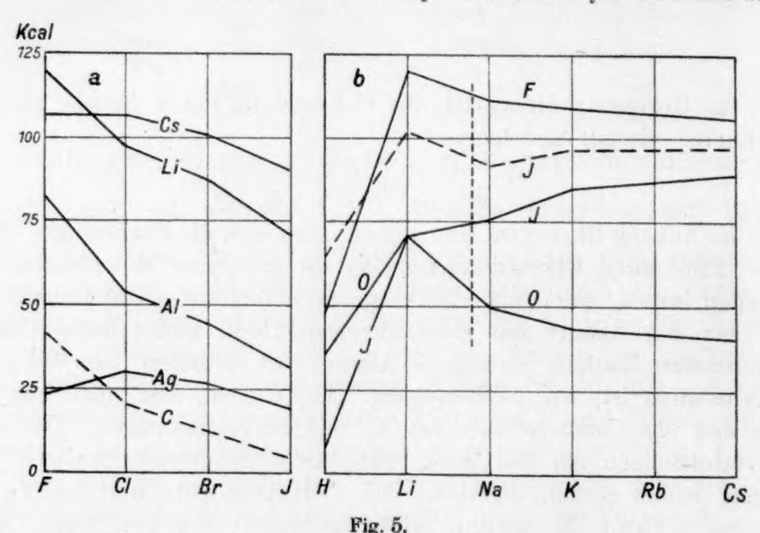


Fig. 5.

Bildungswärmen fester Stoffe (ausgezogene Kurven) und gasförmiger Stoffe (gestrichelte Kurven).

1. Regelmässigkeiten innerhalb derselben Gruppe des periodischen Systems.

a) Feste Stoffe.

In den Tabellen 4, 5, 6 und 8 weist die letzte Spalte auf den Gang der Bildungswärmen bei Variation des einen Ions hin. Eine kleine Auswahl der hierbei erkennbaren Regelmässigkeiten und Ausnahmen ist in Fig. 5 graphisch dargestellt, in der als Ordinaten die Bildungswärmen in *k* cal., als Abszissen, in gleichen Abständen, die Periodenziffern aufgetragen sind. Der in Fig. 5a sichtbare Abfall der Bildungswärmen der Halogenide mit steigendem Halogenion kommt allen untersuchten Reihen mit Ausnahme der *Cs*- und *Ag*-Halogenide zu (Tabelle 4 und 5). Bedeutend weniger einfach sind schon die Verhältnisse bei den Alkaliverbindungen (Tabelle 6), die teilweise Anstieg,

teilweise Abfall mit steigendem Alkaliion zeigen (siehe Fig. 5b). Auch die Erdalkaliverbindungen (Tabelle 8) zeigen teils Abfall, teils Anstieg und bei den Fluoriden ein Maximum der Bildungswärmen. Die senkrechte gestrichelte Linie in Fig. 5b trennt die Ionen mit Achterschale von H^+ und Li^+ ab, denn nur erstere sind streng vergleichbar. Da hier nur der Gang der Bildungswärmen bei Änderung des einen Ions interessiert, kommt es nur auf die Bedeutung der Differenz der Bildungswärmen an. Diese wurde in der vorigen Arbeit bereits aus dem Kreisprozess-Schema (1) entnommen und ergab die Gleichungen (2) und (4), die etwas umgeformt lauten:

$$\frac{\Delta Q}{m} = \frac{\Delta U}{m} + \Delta E - \Delta D \text{ bei variiertem Anion,} \qquad (26)$$

$$\frac{\Delta Q}{m} = \frac{\Delta U}{m} - \Delta J - \Delta S \text{ bei variiertem Kation.} \qquad (27)$$

Der Gang der Bildungswärmen ist also bestimmt durch den Gang von je drei einfacheren Grössen, die in eindeutiger, wenn auch nicht quantitativ bekannter, Abhängigkeit von den Fundamentalgrössen des Atoms stehen. Unter den in (26) und (27) auftretenden Grössen ist die Gitterenergie U die einzige, die auch noch vom festgehaltenen gemeinsamen Ion abhängt. Zur Veranschaulichung der Verhältnisse ist in den folgenden Figuren der Gang der Grössen Q, U, J, E, D und S vom Nullpunkt des Koordinatensystems aus so eingezeichnet, dass die mit positivem Vorzeichen in (26) und (27) auftretenden Δ-Werte nach oben, die mit negativem nach unten aufgetragen sind. Jede Ordinate der Q-Kurve stellt dann die algebraische Summe der drei anderen Kurven dar. In Fig. 6 sind in dieser Weise die Bildungswärmen Q der festen Fluoride und Jodide des H^+ und der Alkalimetalle zerlegt in die Kurven der Gitterenergien U, der Ionisierungsarbeiten J und der Sublimationswärmen S der Metalle,

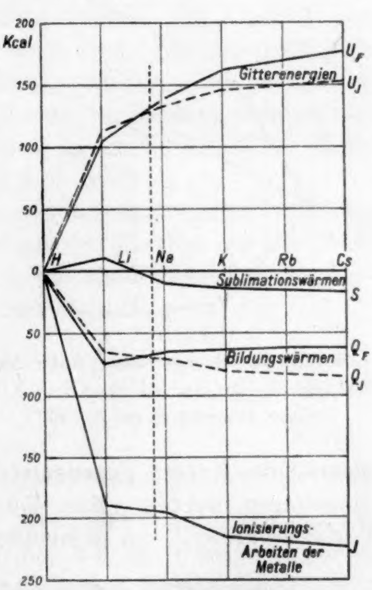


Fig. 6.
Zerlegung des Ganges der Bildungswärmen fester Fluoride (ausgezogene Kurven) und fester Jodide (gestrichelte Kurven). $\Delta Q = \Delta U - \Delta J - \Delta S$ (27).
(Siehe Anmerkung auf S. 156.)

deren Einfluss auf den Gang der Bildungswärmen ohne weiteres abzulesen ist. Je nachdem, ob der Gang der Gitterenergien den Gang der Ionisierungsspannungen und Sublimationswärmen überwiegt oder nicht, kommt Abfall oder Anstieg der Bildungswärmen vom *Na* zum *Cs* zustande. Der grosse Sprung der Bildungswärmen vom H^+ zum Li^+ kommt daher, dass der Strukturunterschied der beiden Ionen sich in der Ionisierungsspannung viel mehr auswirkt ($\Delta J = 188\ k$ cal.) als bei den Gitterenergien (ΔU rund $110\ k$ cal.).

In Fig. 7 sind die Bildungswärmen der festen *Na*-, in Fig. 8 die der festen *Ag*-Halogenide zerlegt. Da jedoch die *E*- und *D*-Werte der Fluoride fehlen (in Fig. 7 ist der Gang von *E* und *D* vom *Cl* ab durch

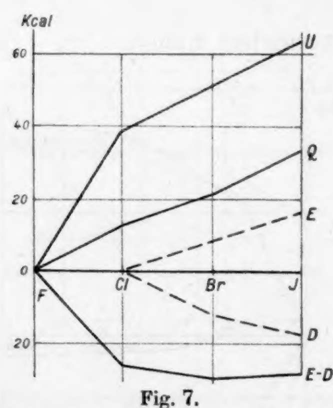


Fig. 7.
Zerlegung der Bildungswärmen fester *Na*-Halogenide. $\Delta Q = \Delta U + \Delta E - \Delta D$.
(Siehe Anmerkung auf S. 156.)

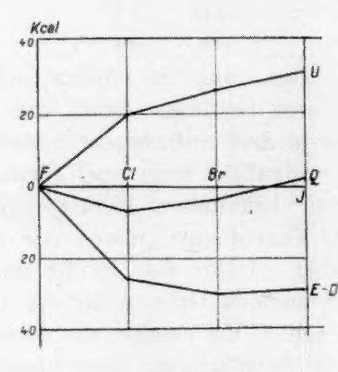


Fig. 8.
Zerlegung der Bildungswärmen fester *Ag*-Halogenide.
(Siehe Anmerkung auf S. 156.)

gestrichelte Kurven angedeutet), musste statt ΔE und ΔD: $\Delta(E-D)$ eingetragen werden. Man sieht nun in Fig. 7, dass der Abfall der Bildungswärmen[1]) im wesentlichen durch den Gang der ΔU-Werte

---

[1]) Anmerkungen zu den Fig. 6—12. Aus zeichnerischen Gründen erwies es sich als zweckmässig, bei den Fig. 6—12 auf der Abszisse im Nullpunkt mit dem kleinsten Ion zu beginnen, während in den Fig. 1—4 aus mehreren Gründen mit dem grössten Ion angefangen wurde. In den Fig. 6—12 werden die mit positivem Vorzeichen in (26) und (27) eingehenden Δ-Werte nach oben, die mit negativem nach unten abgetragen. Da in den Tabellen 4—9 und 12—14 gemäss Festsetzung in Abschnitt II, 2 der vorangehenden Arbeit die ΔQ- und ΔU-Werte positiv gerechnet werden, wenn die Verbindung mit dem kleineren variablen Ion die grösseren *Q*- und *U*-Werte hat, so erscheint der zahlenmässige Abfall dieser Grössen in den Fig. 6—12 als Anstieg und umgekehrt, was aber belanglos ist, da es nur auf das Zustandekommen des Ganges ankommt.

bestimmt ist. Im Anfang der Kurve, von F bis Cl, überwiegt im allgemeinen der starke Abfall der Gitterenergien den Einfluss von $(E - D)$, d. h. in $\Delta U - 26 = \Delta Q$ [siehe Gleichung (2), (3) und (7a)] ist ΔU meist grösser als $B_{FCl} = 26\ k$ cal., so dass ΔQ positiv bleibt; vom Cl zum J heben sich die E- und D-Werte nahezu auf, wie man an dem fast horizontalen Verlauf der $(E\text{-}D)$-Kurve sieht. Infolgedessen ist in diesem Kurventeil der Verlauf der Gitterenergien massgebend für die Q-Kurve.

Bei den Ionen mit 18 Aussenelektronen jedoch, zu denen das Ag^+ gehört, zeigt sich infolge der geringen Abhängigkeit der Gitterenergien ihrer Verbindungen vom Halogenionenradius (siehe I, 2), dass $\Delta U < 26\ k$ cal. ist, wodurch die Anomalie im Verlauf der Bildungswärmen der Ag-Salze, dass nämlich $Q_{AgF} < Q_{AgCl}$, verständlich wird, wie man dies auch in Fig. 8 direkt sieht, wo die U-Kurve viel langsamer als in Fig. 7 steigt[1]). Die Bildungswärmen der Fluoride von Cu^+ und Au^+ sind nicht gemessen, doch sind hier wahrscheinlich ähnliche Verhältnisse wie bei den Bildungswärmen der Ag-Salze zu erwarten. Der anfänglich horizontale Verlauf der Bildungswärmen der Cs-Halogenide in Fig. 5 kommt dadurch zustande, dass bei ihnen $\Delta U = B_{FCl} \simeq 26\ k$ cal. und damit $\Delta Q \simeq 0$ wird.

Während in Fig. 6 bei den Kationen einer Hauptreihe des periodischen Systems die ΔJ-Werte bei weitem den Einfluss der ΔS-Werte überwiegen, ist bei Verbindungen mit Ionen der Nebenreihen das Umgekehrte der Fall, wie man an folgendem Beispiel sieht:

$$Q_{CuCl} - Q_{AgCl} = U_{CuCl} - U_{AgCl} + J_{Ag} - J_{Cu} + S_{Ag} - S_{Cu}$$
$$3{\cdot}5 \quad = \quad 27{\cdot}0 \qquad -3{\cdot}4 \qquad -20{\cdot}1$$

b) Regelmässigkeiten der Bildungswärmen gelöster Stoffe.

Für die Bildungswärmen gelöster Stoffe gilt bekanntlich das Gesetz der Thermoneutralität von Hess, das Nernst[2]) folgendermassen formuliert: „Die Differenz der Bildungswärmen zweier Salzlösungen mit einem gemeinsamen Ion ist eine für die beiden anderen Radikale charakteristische Konstante und unabhängig von der Natur des gemeinsamen Ions.“

[1]) Hierbei ist vorausgesetzt, dass $B_{FCl} \sim 26\ k$ cal. und Q_{AgCl} annähernd richtig bekannt sind, da zur Berechnung des Ganges der U-Werte die Q- und B-Werte benutzt sind.

[2]) W. Nernst, Theor. Chemie, 8.—10. Aufl., S. 681.

Tabelle 19. a)

Bildungswärmen gelöster Stoffe pro Grammatom Halogen.

	F^-	$\frac{\varDelta Q}{m}$	Cl^-	$\frac{\varDelta Q}{m}$	Br^-	$\frac{\varDelta Q}{m}$	J^-	$B_{M'M''}$ b)	$\frac{\varDelta W}{m}$
H^+	50·4	11·1	39·3	7·3	32·0	11·4	20·6 [1]		
$\varDelta$	— 68·5		— 66·1		— 66·3		— 65·4		
Li^+	118·9	13·5	105·4	7·1	98·3	12·3	86·0 [2]	178·4	*113*
$\varDelta$	8·1		8·2		8·1		8·2	25·6	*34*
Na^+	110·8	13·6	97·2	7·0	90·2	12·4	77·8 [2]		
$\varDelta$	— 2·1		— 2·5		— 2·2		— 2·3	21·4	*19*
K^+	112·9	13·2	99·7	7·3	92·4	12·3	80·1 [2]		
$\varDelta$	— 0·9		— 0·8		— 0·9		— 0·9	6·2	*5*
Rb^+	113·8	13·3	100·5	7·3	93·3	12·3	81·0 [2]		
$\varDelta$	— 1·2		— 1·2		— 1·2		— 1·2	7·1	*6*
Cs^+	115·0	13·3	101·7	7·2	94·5	12·3	82·2 [2]		
Be^{++}			99·8						
$\varDelta$			6·3						
Mg^{++}	106·8	13·3	93·5	7·5	86·0	11·6	74·4		
$\varDelta$	— 11·4		— 10·5		— 10·9		— 10·2	ca. 61·5	ca. *51*
Ca^{++}	118·2	14·2	104·0	7·1	96·9	12·3	84·6 [2]		
$\varDelta$	0·7		0·6		0·6		0·6	$14·5 + \frac{\varDelta S}{2}$	$15 + \frac{\varDelta S}{2}$
Sr^{++}	117·5	14·1	103·4	7·1	96·3	12·3	84·0 [2]		
$\varDelta$	4·1		3·9		3·9		3·9	$19·5 + \frac{\varDelta S}{2}$	$24 + \frac{\varDelta S}{2}$
Ba^{++}	113·3	13·8	99·5	7·1	92·4	12·3	80·1 [2]		
$Mg-Zn$			37·1		36·8		36·6	ca. — 66·5	ca. — *30*
Zn^{++}			56·4	7·2	49·2	11·4	37·8 [1]		
			8·3		7·7		5·9	18·2	*25*
Cd^{++}			48·1	6·6	41·5	9·6	31·9 [1]		
$B_{x_1x_2}$		26		4·1		— 1·6			
$\varDelta W$		*40*		*11*		*10*			

a) Die Ziffern hinter den Bildungswärmen der Jodide beziehen sich auf das Literaturverzeichnis hinter Abschnitt II, 2 der vorangehenden Arbeit. b) $B_{M'M''} = J_{M'} - J_{M''} + S_{M'} - S_{M''}$. Siehe Tabelle 1 und 2.

Die charakteristische Konstante lässt sich nach (1) wie folgt zerlegen: bei variierten Kationen:

$$\Delta Q_{aq} = \Delta W - \Delta J - \Delta S = \Delta W - B_{M'M''}, \qquad (28)$$

bei variierten Anionen:

$$\Delta Q_{aq} = \Delta W + \Delta E - \Delta D = \Delta W - B_{X'X''}, \qquad (29)$$

worin der Index „aq" bezeichnet, dass es sich um die Bildungswärmen gelöster Stoffe handelt. ΔW, die von Fajans eingeführte Differenz der Hydrationswärmen gasförmiger Ionen ist bisher nur aus (28) und (29) berechenbar. Man sieht, dass alle in (28) und (29) auf der rechten Seite auftretenden Grössen nur vom variierten Ion abhängen, während die auch vom gemeinsamen Ion abhängige Gitterenergie U fortfällt. Infolgedessen gestaltet sich die Aufklärung der Regelmässigkeiten der Bildungswärmen gelöster Stoffe einfacher als bei festen Stoffen. Hat man z. B. den Gang der Q_{aq}-Werte der Halogenide eines Kations zerlegt, so gilt diese Zerlegung für alle in Lösung dissoziierten Halogenide.

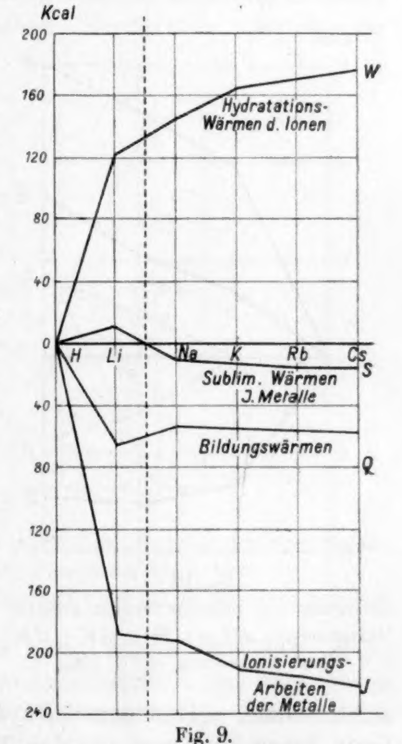
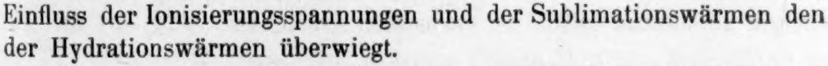


Fig. 9.
Zerlegung der Bildungswärmen gelöster Alkalisalze und Säuren.
$\Delta Q = \Delta U - \Delta J - \Delta S.$
(Siehe Anmerkung auf S. 156.)

Das benutzte Tatsachenmaterial über Bildungswärmen gelöster Stoffe ist in Tabelle 19 enthalten. Die dort aufgeführten Werte für ΔW ergeben sich aus (28) und (29) mit Hilfe der Q- und B-Werte.

In den Fig. 9—11 ist wiederum die Zerlegung der Bildungswärmen veranschaulicht:

Fig. 9 zeigt, dass der Anstieg der Q_{aq}-Werte (in der Figur Abfall!) dadurch zustande kommt, dass der



Einfluss der Ionisierungsspannungen und der Sublimationswärmen den der Hydrationswärmen überwiegt.

Fig. 10 macht verständlich, weshalb der Gang der Q_{aq}-Werte der Halogenide annähernd den Gang der Ionenradien widerspiegelt. Im

Anfang der Kurve **überwiegt** der Einfluss der Hydratationswärme sehr stark den von $\Delta(E-D)$; vom Cl bis zum J ändert sich $\Delta(E-D)$ fast nicht mehr, so dass in diesem Teil W **allein** massgebend ist[1], dessen Abfall mit steigendem Ionenradius von **Fajans**[2]) festgestellt wurde.

In Fig. 11 kommt die besondere Struktur der Ionen der Nebenreihen (18-Schale) dadurch zum Ausdruck, dass die Hydratationswärme sich viel rascher als die Ionisierungsspannung des Metalls mit steigendem Radius von Zn zu Cd ändert, während bei entsprechenden Ionen mit

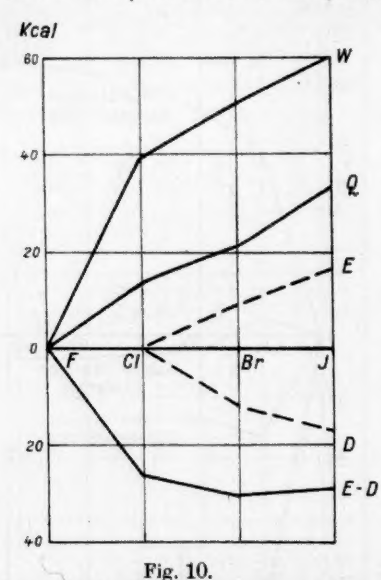


Fig. 10.
Zerlegung der Bildungswärmen gelöster Halogenide. $\Delta Q = \Delta W + \Delta E - \Delta D$.
(Siehe Anmerkung auf S. 156.)

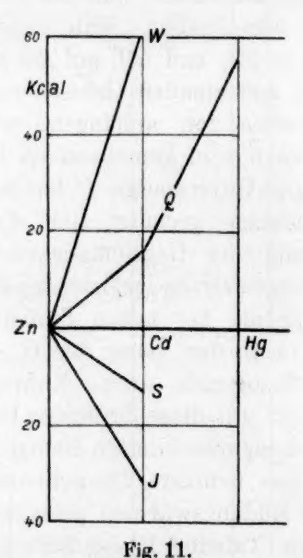


Fig. 11.
Zerlegung der Bildungswärmen gelöster Salze. $\Delta Q = \Delta U - \Delta J - \Delta S$.
(Siehe Anmerkung auf S. 156.)

Achterschale, z. B. denen der Erdalkalien W und J etwa den gleichen Gang haben, wie man aus den Tabellen 2 und 19 ersehen kann.

Das für die Zerlegung der Bildungswärmen gelöster Substanzen gesagte ist natürlich auch für die Normalpotentiale von Metallen gegen ihre gelösten Salze in den Fällen gültig, in denen der Temperaturkoeffizient der betreffenden Kette sehr klein ist, so dass die Änderung der Gesamtenergie annähernd gleich der geleisteten Arbeit, also $\Delta Q_{aq} \sim$ EMK ist.

[1]) Es sei auch an dieser Stelle an die Unsicherheit erinnert, die in der Konstanten B_{FCl} steckt und die in $W_F - W_{Cl}$ übergeht.

[2]) K. Fajans, Verh. d. d. Physik. Ges. **21**, 549, 709, 714 (1919).

2. Die „Periodizität“ einiger Bildungswärmen.

Trägt man nach dem Vorgange W. G. Mixters[1]) in einem Koordinatensystem die Bildungswärmen von festen Chloriden und Oxyden, bezogen auf 1 Grammäquivalent Chlor bzw. Sauerstoff, gegen die Atomgewichte der Kationen als Abszissen auf, dann zeigt sich eine ausgesprochene Periodizität der Bildungswärmen sowohl bei Chloriden wie bei Oxyden. Bei den Chloriden liegen die Maxima der Bildungswärmen bei den Alkalien, während *Cu*, *Ag*, *Au* in den Minima liegen. Bei den Oxyden stehen in den Maxima *Mg*, *Ca*, *Sr* und *La* (nicht *Ba*), während in den Minima wieder *Cu* und *Ag* stehen. Bei Mixter wird also der

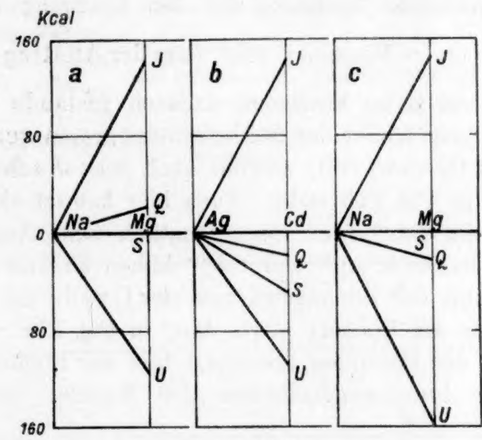


Fig. 12.

Zerlegung der Bildungswärmen fester Chloride (*a* und *b*) und Oxyde (*c*) derselben Periode $\Delta Q = \Delta U - \Delta J - \Delta S$. (Siehe Anmerkung auf S. 156.)
Die Kurven der Sublimationswärmen *S* fallen in *a* und *c* eng mit der Abszisse zusammen.

Gang der Bildungswärmen in derselben Periode verglichen, d. h., von Verbindungen, deren variable Ionen gleichgebaut und verschieden geladen sind. Die „Periodizität“ der Bildungswärmen der Chloride besagt z. B., dass für die *Q*-Werte gilt:

$$NaCl > \frac{1}{2}\,MgCl_2 > \frac{1}{3}\,AlCl_3 > \frac{1}{4}\,SiCl_4 > \frac{1}{5}\,PCl_5 \ldots,$$

ferner

$$CuCl < \frac{1}{2}\,ZnCl_2 \ldots,$$

[1]) W. G. Mixter, Amer. Journ. of Science, Silliman 37, (1914). Reproduktion der besprochenen Figur bei C. Schmidt, „Das periodische System der Elemente“, Leipzig, 1917, S. 79.

wie man auch aus den Zahlen der Tabelle 4 entnehmen kann. Diese Reihenfolge kann nur für den Anfang der Reihe in der Gegend des Maximums auf ihr Zustandekommen untersucht werden, da vom Al ab die nötigen Daten fehlen. In Fig. 12a ist zu sehen, dass der Ladungszuwachs sich bei den Ionisierungsarbeiten der Metalle erheblich mehr auswirkt, als bei den Gitterenergien, wodurch das positive Vorzeichen von ΔQ zustande kommt. Die benutzten Zahlen sind:

$$Q_{NaCl} - \frac{1}{2} Q_{MgCl_2} = U_{NaCl} - \frac{1}{2} U_{MgCl_2} + \frac{1}{2} J_{Mg} - J_{Na} + \frac{1}{2} S_{Mg} - S_{Na}$$

$$23 \quad = \quad -114 \qquad +142 \qquad \text{ca.} -5$$

Eine entsprechende Rechnung für den Übergang von $AgCl$ zu $\frac{1}{2}$ $CdCl_2$, also bei einem Minimum, zeigt, dass der Anstieg der Bildungswärmen (Q_{AgCl} liegt ja im Minimum) dadurch zustande kommt, dass hier der grosse Unterschied der Sublimationswärmen von Ag und Cd entscheidend ins Gewicht fällt, obwohl auch hier J schneller wächst als U, wie man in Fig. 12b sieht. Auch hier kommt also die grosse Verschiedenheit im Bau[1]) der Ionen deutlich zum Ausdruck, denn Na^+ und Mg^{++} haben 8, Ag^+ und Cd^{++} haben 18 Aussenelektronen.

Die Periodizität der Bildungswärmen der Oxyde mit Maxima bei Mg, Ca, Sr ist nur am Beispiel Na_2O, MgO in Fig. 12c zu übersehen. Im Gegensatz zu den Chloriden überwiegt hier der Einfluss der Gitterenergie den der Ionisierungsarbeiten der Metalle. Die benutzten Zahlen sind:

$$\frac{1}{2}\left(Q_{Na_2O} - Q_{MgO}\right) = \frac{1}{2}\left(U_{Na_2O} - U_{MgO}\right) + S_{Mg} - 2 S_{Na} + J_{Mg} - 2 J_{Na}$$

$$-22 \quad = \quad -159 \qquad \text{ca.} -5 \qquad +142$$

III. Anhang.

1. Rechnerische Zusätze zu Abschnitt I, 3 über den Einfluss der Ionenladung auf die Ionisierungsarbeit.

Die im Abschnitt I, 3 aus den Tatsachen entnommenen Gleichungen (22a) und (22b) lassen sich ableiten, wenn man die Annahme heteropolarer Bindung macht. Es wird also versuchsweise mit Kossel angenommen, dass im BCl_3 ein B^{3+} von $3\,Cl^-$-Ionen, im SiF_4 ein Si^{4+} von $4\,F^-$-Ionen umgeben ist, dass die Halogenionen die positiven

[1]) Mit diesen Strukturunterschieden muss auch zusammenhängen, dass die Reihenfolgen der Atomvolumina und der Verdampfungswärmen bei Elementen der Hauptreihen der Reihenfolge dieser Grössen bei Elementen der Nebenreihen entgegengesetzt sind.

Ionen in der einfachsten geometrischen Anordnung umgeben und dass die innermolekularen Kräfte elektrostatischer Natur sind. Wenn r den Abstand zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen, e das Elementarquantum, me die Ladung des positiven Ions bedeutet, dann ergeben sich die in Tabelle 20 zusammengestellten Ionisierungsarbeiten der gasförmigen Moleküle LiX, BeX_2, BX_3, CX_4 bzw. allgemein M^+X^-, $M^{++}X_2^-$, $M^{3+}X_3^-$, $M^{4+}X_4^-$, worin die verglichenen M die gleiche Konfiguration der Elektronen haben müssen. Bei $M^{3+}X_3^-$ wurde angenommen, dass die 3 X^--Ionen in derselben Ebene mit dem Zentralion

Tabelle 20.

Molekül $M^{m+}X_m^-$	Potentielle Energie der Coulombschen Anziehung zwischen positiven und negativen Ionen	Potentielle Energie der Coulombschen Abstossung zwischen den Anionen	Ionisierungsarbeit des gasförmigen Moleküls	Ionisierungsarbeit pro Halogenion
	I.	II.	$\Phi = \mathrm{I} + \mathrm{II}$	$\frac{\Phi}{m}$
M^+X^-	$\frac{e^2}{r_{M^+X^-}}$	0	$\frac{e^2}{r_{M^+X^-}}$	$1 \cdot \frac{e^2}{r_{M^+X^-}}$
$M^{2+}X_2^-$	$\frac{4e^2}{r_{M^{2+}X_2^-}}$	$-\frac{e^2}{2r_{M^{2+}X_2^-}}$	$\frac{7}{2}\,\frac{e^2}{r_{M^{2+}X_2^-}}$	$1{\cdot}75 \cdot \frac{e^2}{r_{M^{2+}X_2^-}}$
$M^{3+}X_3^-$	$\frac{9e^2}{r_{M^{3+}X_3^-}}$	$-\frac{3e^2}{\sqrt{3}\,r_{M^{3+}X_3^-}}$	$(9-\sqrt{3})\frac{e^2}{r_{M^{3+}X_3^-}}$	$2{\cdot}42 \cdot \frac{e^2}{r_{M^{3+}X_3^-}}$
$M^{4+}X_4^-$	$\frac{16e^2}{r_{M^{4+}X_4^-}}$	$-\frac{6\sqrt{6}}{4}\,\frac{e^2}{r_{M^{4+}X_4^-}}$	$\frac{64-6\sqrt{6}}{4}\,\frac{e^2}{r_{M^{4+}X_4^-}}$	$3{\cdot}08 \cdot \frac{e^2}{r_{M^{4+}X_4^-}}$

liegen und sich in gleicher Entfernung voneinander halten. Bei $M^{4+}X_4^-$ wurde tetraedrische Anordnung der $4X^-$ um M^{4+} angenommen. In der Tabelle 20 wurden die Abstossungspotentiale der Elektronenhüllen völlig vernachlässigt, da sie nach Born mit r^{-5} und r^{-9} gehen und hier zur Feststellung der Reihenfolge der Ionisierungsarbeiten das Glied mit r^{-1} genügt. Über die Reihenfolge von $r_{M^+X_1^-}$, $r_{M^{2+}X_2^-}$, $r_{M^{3+}X_3^-}$, $r_{M^{4+}X_4^-}$ ist nichts bestimmtes zu sagen. Da die Radien gleichgebauter Ionen mit steigender Kernladung, also z. B. vom Li^+ zum C^{4+}, vom Na^+ zum Si^{4+} fallen, da ferner die Zahlenfaktoren der $\frac{\Phi}{m}$-Werte der Tabelle

von 1 auf 1·75, 2·42 und 3·08 wachsen, so wirken diese beiden Faktoren auf ein Abfallen von $r_{M^+X^-}$ zu $r_{M^{4+}X_4^-}$ hin. Im entgegengesetzten Sinne könnte nur die geometrische Anordnung wirken, doch ist sehr unwahrscheinlich, dass dies die obigen Einflüsse kompensiert. Selbst wenn die r-Werte wachsen sollten, könnten sie, wie man aus der letzten Spalte der Tabelle 20 sieht, schwerlich das Anwachsen der Φ-Werte aufheben. Falls also heteropolare Bindung vorliegt, ist hiernach zu erwarten:

$$\frac{\Phi_{CX_4}}{4} > \frac{\Phi_{BX_3}}{3} > \frac{\Phi_{BeX_2}}{2} > \Phi_{LiX} \tag{31}$$

und

$$\frac{\Phi_{SiX_4}}{4} > \frac{\Phi_{AlX_3}}{3} > \frac{\Phi_{MgX_2}}{2} > \Phi_{NaX}. \tag{31a}$$

Diese Ungleichungen sagen in bezug auf Fig. 4, dass die Nullsetzung der Jodide die Reihenfolge der Kurven (mit Ausnahme von C) nicht fälscht, was möglich wäre, wenn die Kurven der Absolutwerte sich schneiden könnten. Die Ungleichungen (31) und (31a) beziehen sich auf Substanzen mit verschiedenen Kationen, aber gleichen Halogenionen. Um zu (22a) und (22b) zu gelangen, müssen auch die Halogenionen variiert werden, zu welchem behuf Überschlagsrechnungen an einfachen Molekülmodellen herbeigezogen werden müssen. Zunächst ist die Abhängigkeit des Gleichgewichtsabstandes r vom Radius a des Halogenions festzustellen: das Potential der Coulombschen Kräfte für ein bestimmtes Molekülmodell ist gegeben durch $B\frac{e^2}{r}$. Ihnen wird das Gleichgewicht gehalten durch die Abstossungskräfte, die die „Neutralwürfel" ausüben und die in erster Näherung gegeben sind durch

$$A'\frac{a^m}{r^{2m+1}}e^2$$

worin A' noch vom Kation abhängt.

Es ist also allgemein die Ionisierungsarbeit pro Molekül

$$\Phi = \frac{Be^2}{r} - \frac{A'a^m}{r^{2m+1}}e^2.$$ [1]

Die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{d\Phi}{dr} = 0$$

[1] Wenn das positive Ion den Bau des *He* hat, lautet die Formel etwas anders (siehe Anhang 2). Φ wird dann gleich $\frac{\alpha}{a}$, was aber an den folgenden Schlüssen nichts ändert.

dient zur Bestimmung von r und liefert

$$r = \sqrt[2m]{\frac{A'(2m+1)}{B}}\,\sqrt{a}$$

$$\Phi = B e^2 \frac{2m}{2m+1} \sqrt[2m]{\frac{B}{A'(2m+1)}}\,\frac{1}{\sqrt{a}} = \frac{\alpha}{\sqrt{a}} \tag{32}$$

worin α noch vom Kation, nicht aber vom Anion abhängt. α wird daher mit dem Symbol des Kations als Index versehen. Setzt man (32) in (31) und (31a) ein, in denen das Anion festgehalten wird $\sqrt{a}$ also konstant ist, so erhält man

$$\frac{\alpha_{Si}}{4} > \frac{\alpha_{Al}}{3} > \frac{\alpha_{Mg}}{2} > \alpha_{Na}. \tag{33}$$

Nach (32) ist aber

$$\frac{\Phi_{SiX'_4} - \Phi_{SiX''_4}}{4} : \frac{\Phi_{AlX'_3} - \Phi_{AlX''_3}}{3} : \frac{\Phi_{MgX'_2} - \Phi_{MgX''_2}}{2} : (\Phi_{NaX'} - \Phi_{NaX''})$$

$$= \frac{\alpha_{Si}}{4}\left(\frac{1}{\sqrt{a_{X'}}} - \frac{1}{\sqrt{a_{X''}}}\right) : \frac{\alpha_{Al}}{3}\left(\frac{1}{\sqrt{a_{X'}}} - \frac{1}{\sqrt{a_{X''}}}\right) :$$

$$: \frac{\alpha_{Mg}}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{a_{X'}}} - \frac{1}{\sqrt{a_{X''}}}\right) : \alpha_{Na}\left(\frac{1}{\sqrt{a_{X'}}} - \frac{1}{\sqrt{a_{X''}}}\right)$$

$$= \frac{\alpha_{Si}}{4} : \frac{\alpha_{Al}}{3} : \frac{\alpha_{Mg}}{2} : \alpha_{Na}.$$

Nach (33) ist damit Gleichung (22b) aus der Annahme heteropolarer Bindung abgeleitet.

2. Molekülmodelle von BX_3 und CX_4.

(Zu Tabelle 18 in Abschnitt I, 3.)

Zur Aufklärung der in I, 3 festgestellten Anomalie im Gang der Ionisierungsarbeiten der C-Halogenide soll hier versucht werden, die Ionisierungsarbeit der B- und C-Halogenide zahlenmässig zu berechnen, die sich bei der Annahme heteropolarer Bindung ergibt. B^{3+} und C^{4+} besitzen nur die zwei innersten Elektronen des K-Ringes, die so nahe um den Kern kreisen, dass man so rechnen kann, als läge einfach ein 3- bzw. 4fach positiver Kern vor, um den sich die Anionen herumgruppieren. Es wird mit Born angenommen, dass die Halogenionen würfelförmig sind und dem Kern jeweilig eine Seitenfläche zuwenden und zwar sollen nach III, 1 die drei Halogenionen im BX_3 an den Ecken eines ebenen gleichseitigen Dreiecks, beim CX_4 an den Ecken eines Tetraeders stehen. Die Abstossung, die der Coulombschen Anziehung das Gleichgewicht hält, ist dann nach Fajans und Herzfeld[1]) die Abstossungskraft, die ein positiver Kern von einem Würfel mit der halben Diagonale a erfährt. Ihr Abstossungspotential ist

$$14 \cdot \frac{2}{9} \cdot \frac{e^2 a^4}{r^5}.$$

[1]) K. Fajans und K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Physik **2**, 315 (1920), Formel (6).

Das Anziehungspotential ist nach III, 1 Tabelle 20 für Bor

$$9 - \sqrt{3} \cdot \frac{e^2}{r_B};$$

für Kohlenstoff

$$\frac{32 - 3\sqrt{6}}{2} \frac{e^2}{r_C}.$$

Die Ionisierungsarbeit ist also:

für B: $$(9 - \sqrt{3}) \frac{e^2}{r_B} - 14 \cdot \frac{2}{9} \cdot 9 \cdot \frac{e^2 a^4}{r_B^5};$$

für C: $$\frac{32 - 3\sqrt{6}}{2} \cdot \frac{e^2}{r_C} - 14 \cdot \frac{2}{9} \cdot 16 \frac{e^2 a^4}{r_C^5}.$$

Zur Bestimmung von r bildet man die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{d\Phi}{dr} = 0,$$

berechnet hieraus r und setzt es in die Energieformel ein. Man erhält:

$$\Phi_B = \frac{4}{5} (9 - \sqrt{3}) \sqrt[4]{\frac{9 - \sqrt{3}}{5 \cdot 14 \cdot \frac{2}{9} \cdot 9}} \frac{e^2}{a}$$

$$\Phi_C = \frac{4}{5} \frac{32 - 3\sqrt{6}}{2} \sqrt[4]{\frac{32 - 3\sqrt{6}}{2 \cdot 5 \cdot 14 \cdot \frac{2}{9} \cdot 16}} \frac{e^2}{a}.$$

Nach Umrechnung auf $k$cal und Mol erhält man die Ionisierungsarbeit pro Mol BX_3 bzw. CX_4:

Für BX_3: $$\frac{3 \cdot 305 \cdot 10^{-6}}{a} \cdot 2{\cdot}42 \cdot \frac{4}{5} \cdot 3 \cdot \sqrt[4]{\frac{2{\cdot}42}{\frac{140}{9} \cdot 3}} = \frac{916}{a} \cdot 10^{-8}\, k\text{cal}. \qquad (24)$$

Für CX_4: $$\frac{3 \cdot 305 \cdot 10^{-6}}{a} \cdot 3{\cdot}08 \cdot \frac{4}{5} \cdot 4 \cdot \sqrt[4]{\frac{3{\cdot}08}{\frac{140}{9} \cdot 4}} = \frac{1537}{a} \cdot 10^{-8}\, k\text{cal}. \qquad (25)$$

Mit den folgenden Werten von Fajans und Herzfeld für a:

$$F = 0{\cdot}75, \quad Cl = 0{\cdot}953, \quad Br = 1{\cdot}021, \quad J = 1{\cdot}122 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

erhält man dann die in Tabelle 18 aufgeführten Differenzen der Ionisierungsarbeiten, die nur für die B- nicht aber für die C-Verbindungen vor der Prüfung an experimentellen Daten standhalten. Siehe hierzu Abschnitt I, 3.

Zusammenfassung.

I. Im Gegensatz zu den Bildungswärmen stehen die bis jetzt zugänglichen Gitterenergien fester und die Ionisierungsarbeiten gasförmiger Stoffe in eindeutigem Zusammenhang mit den Ioneneigenschaften: Radius, Bau und Ladung.

1. Einfluss des Ionenradius.

a) Die Gitterenergien bzw. Ionisierungsarbeiten fallen mit steigendem Radius sowohl des Anions wie des Kations, wenn die verglichenen Anionen bzw. Kationen die gleiche Zahl von Aussenelektronen haben.

b) Die charakteristische Abstufung der Ionenradien findet sich im allgemeinen in der Abstufung der Gitterenergien wieder.

c) Die Differenzen zwischen den Gitterenergien der Verbindungen zweier aussen gleichgebauter Kationen (Anionen) mit einem gemeinsamen Anion (Kation) mit derselben Aussenschale fallen mit steigendem Radius des gemeinsamen Ions.

2. Einfluss des Ionenbaues.

a) Verbindungen, welche Kationen mit 18 Aussenelektronen enthalten, haben erheblich höhere Gitterenergien als die Verbindungen mit dem entsprechenden Kation der gleichen Peride, das nur 8 Aussenelektronen hat.

b) Die Halogenide der Kationen mit 18 bzw. 20 Aussenelektronen zeigen eine viel geringere Abhängigkeit der Gitterenergien vom Halogenionenradius als die Halogenide von Kationen mit acht Aussenelektronen.

c) In allen untersuchten Fällen gilt: $U_{H^+} > U_{Li^+} > U_{Na^+}$. ($H^+$ hat 0, Li^+ hat 2 und Na^+ 8 Aussenelektronen.)

3. Einfluss der Ionenladung.

a) Es gilt die empirische Beziehung

$$\frac{U_{(SiX'_4)} - U_{(SiX''_4)}}{4} > \frac{U_{(AlX'_3)} - U_{(AlX''_3)}}{3} > U_{(NaX')} - U_{(NaX'')}$$

in der $U_{(\,)}$ die Ionisierungsarbeit der im Index bezeichneten Substanz bedeutet. X' und X'' sind Halogene. Eine entsprechende Ungleichung gilt für B- und Li-Halogenide. Die Beziehungen lassen sich ableiten, wenn man für alle angeführten Stoffe heteropolare Bindung annimmt.

b) Die Halogenide des Kohlenstoffs bzw. der halogensubstituierten Kohlenwasserstoffe gehorchen einer entsprechenden Beziehung für die Ionen der He-Schale nicht. Das deutet ebenso wie Überschlagsrechnungen an Molekülmodellen von BX_3 und CX_4 und deren teilweise Prüfung an der Erfahrung darauf, dass in den genannten C-Verbindungen die Bindungsart schwerlich heteropolar sein kann.

Die Bedeutung der Regelmässigkeiten der Bildungswärmen.

II. Unter Benutzung des Bornschen Kreisprozesses lassen sich zahlreiche der bekannten Regelmässigkeiten der Bildungswärmen fester und gelöster Verbindungen und die Ausnahmen von den Regeln auf ihr Zustandekommen untersuchen. Der Gang der Bildungswärmen bei der Variation des einen Ions der Verbindungen lässt sich auf den Gang je dreier thermochemischer Grössen zurückführen, die in einfacher Weise von den Ioneneigenschaften abhängen. Die „Periodizität" der Bildungswärmen von Oxyden und Chloriden lässt sich in der Gegend der Maxima und Minima durch ähnliche Zerlegungen verständlich machen.

Herrn Privatdozent Dr. K. F. Herzfeld spreche ich für die freundschaftliche Förderung dieser Arbeit und für die Unterstützung bei den Modellrechnungen des Anhanges meinen herzlichsten Dank aus.

München, Arcisstr. 1, Mai 1922. Chem. Lab. d. bayr. Akademie d. Wissenschaften, Physik.-chem. Abteilung.

Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Von

J. N. Brönsted.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 6. 22.)

1. Die Bedeutung des Aktivitätsbegriffes für die chemische Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Durchsicht des bisher gewonnenen Tatsachenbestandes, betreffend die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen, zeigt uns das eigentümliche Verhältnis, dass die van 't Hoffschen reaktionskinetischen Gesetze zwar oftmals mit grosser Schärfe erfüllt werden, dass in anderen Fällen aber so ausgesprochene Abweichungen vorhanden sind, dass es unmöglich erscheint, etwas bestimmtes von der Reaktionsordnung oder dem Reaktionsmechanismus aussagen zu können. Durch nähere Betrachtung dieser reaktionskinetischen Anomalien zeigen sie sich aber deutlich von systematischer Natur, so dass es sich als eine natürliche Aufgabe darbietet, die Grundlagen der bisherigen Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Beschränken wir uns nun vorläufig auf die Betrachtung der verdünnten, wässerigen Lösungen, dann ergibt sich für die hierhergehörigen Reaktionen zunächst ein fundamental wichtiges Ergebnis, dessen wesentlicher Inhalt in folgender Weise formuliert werden kann: Reaktionskinetische Anomalien zeigen sich immer, wo der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang zwischen Ionen verläuft, während Vorgänge zwischen Nichtelektrolyten unter sich oder zwischen Nichtelektrolyten und Ionen normal sind.

Aus diesem Umstande würde es wohl naheliegend sein zu folgern, dass die Abweichungen vom normalen Reaktionsverlauf mit den Abweichungen der gelösten Stoffe von den idealen Gasgesetzen in engem Zusammenhang stehen, welche Abweichungen ja gerade für Ionen aufs deutlichste hervortreten. Wir könnten dann dieselben Ursachen als für die kinetischen und statischen Anomalien verantwortlich betrachten.

Von diesem Gesichtspunkte aus erkennen wir dann sofort, dass wir mit der Möglichkeit rechnen müssen, dass die gewöhnlichen, die Konzentrationen der reagierenden Molekülgattungen enthaltenden, reaktionskinetischen Gleichungen ihre Gültigkeit verlieren können, wenn die Gasgesetze nicht mehr gelten. Das Konzentrationsmassenwirkungsgesetz, das als notwendige Folgerung dieser Reaktionsgleichungen sich herausstellt, ist nämlich in diesem Falle aus thermodynamischen Gründen nicht mehr aufrecht zu erhalten. Strenge Gültigkeit behält aber unter allen Umständen das thermodynamische Massenwirkungsgesetz, in dem die Aktivitäten[1]) der im Gleichgewicht teilnehmenden Stoffe statt deren Konzentrationen eingesetzt sind. Weil es durch Anwendung des Aktivitätsbegriffes statt der Konzentration sich möglich gezeigt hat, auf der Grundlage der von Bjerrum und Milner entwickelten Anschauungen über vollständige Dissoziation starker Elektrolyte eine einfache Deutung der statischen Anomalien von Ionenlösungen zu geben[2]), wäre es daher nächstliegend zu versuchen, ob es nicht möglich wäre, durch Einführung der Aktivitäten statt der Konzentrationen in den reaktionskinetischen Gleichungen auch hier die besprochenen Anomalien zum Verschwinden zu bringen.

Eine solche Abänderung der kinetischen Gleichungen würde thermodynamisch widerspruchsfrei sein, und schon aus diesem Grunde muss dem Aktivitätsbegriffe eine entscheidende Bedeutung für die Reaktionskinetik beigelegt werden.

Von etwas anderen Gesichtspunkten herausgehend hat schon Arrhenius[3]) in einer für unsere reaktionskinetischen Anschauungen wichtigen Abhandlung versucht die reaktionskinetischen Gleichungen durch Ersatz der Konzentrationen durch die osmotischen Drücke umzugestalten. Diese Theorie von Arrhenius ist gewiss als ein Fortschritt zu betrachten, weil die osmotischen Drücke und die Aktivitäten im grossen und ganzen symbat verlaufen. Von einer Proportionalität

[1]) G. N. Lewis, Proc. Amer. Acad. **43**, 259 (1907).

[2]) Brönsted, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 761 (1920) und Trans. Chem. Soc. **119**, 574 (1920), wo Angaben der einschlägigen Literatur zu finden sind.

[3]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 317 (1899).

dieser beiden Grössen ist aber bei der Ungültigkeit der Gasgesetze keine Rede, und die mittels der osmotischen Drücke formulierten Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsgleichungen würden daher mit der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung insgemein nicht in Übereinstimmung gebracht werden können. Ferner stellen die osmotischen Partialdrücke, von welchen hier offenbar die Rede sein muss, einen zu diesem Zwecke schwierig definierbaren Begriff dar[1]).

Noch weniger ist dies möglich für den Begriff der freien Energie, die oftmals von wesentlicher Bedeutung für die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen angesehen worden ist[2]). Dies ist aus der Tatsache schon ersichtlich, dass im Gleichgewicht zweier gegeneinander laufenden Reaktionen, die stöchiometrisch und kinetisch zusammenfallen, die freie Energie den Nullwert annimmt, während die beiden Geschwindigkeiten beliebige endliche Werte aufweisen können. Es müssen überhaupt — wie es im folgenden näher erörtert werden soll — solche Funktionen, die vom chemischen Potential des reziproken Systems teilweise abhängig sind, als unbrauchbar für die Formulierung der reaktionskinetischen Gesetze betrachtet werden.

Nur im Aktivitätsbegriffe — oder natürlich in solchen Begriffen, die durch die Aktivität thermodynamisch bestimmt sind — haben wir einen thermodynamisch möglichen, für die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutenden Faktor. Ja, wir können sogar behaupten, dass die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion aus der Gleichung:

$$h = k \xi_1 \xi_2 \ldots,$$

wo k eine Konstante und ξ_1, $\xi_2 \ldots$ die Aktivitäten der in dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang teilnehmenden Molekülgattungen bedeuten, berechnet werden könnte, wenn, unter sonst unveränderten Bedingungen des Systems, nur die Aktivitäten verändert würden. Die Realisation solcher unveränderter Bedingungen ist möglich, und wir bekommen dadurch einen sehr wichtigen Spezialfall, der am Schluss

[1]) Auch H. v. Euler hat in einer interessanten Arbeit (Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 603 (1899) — in dem die Annahme einer elektrischen Wechselwirkung der Ionen als Ursache der Anomalien der starken Elektrolyte schon angedeutet ist — den Standpunkt vertreten, dass wir in dem mit Hilfe des osmotischen Drucks formulierten Massenwirkungsgesetz einen theoretisch wohlbegründeten Satz besitzen sollten. Arrhenius und Andersson haben kürzlich (Medd. fr. K. Vetenskapsakad. Nobelinstitut, **3**, Nr. 25 [1918]) dieselbe Frage weiter verfolgt.

[2]) Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl., 656 (1903); Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 61 (1904); Brunner, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 106 (1905); **55**, 635 (1906).

dieser Abhandlung (S. 205—206) kurz besprochen werden soll. Im allgemeinen wird aber die Änderung der Aktivitäten auch Änderungen der übrigen kinetischen Bedingungen verursachen, was empirisch leicht zu ersehen ist. Wir benutzten zu diesem Zwecke Geschwindigkeitsmessungen im Gebiete der Salzlösungen — auf die wir uns ja hier vorläufig beschränken — und wo bedeutende Änderungen der Aktivität der reagierenden Ionen durch verhältnismässig geringfügige Änderungen der totalen Salzkonzentrationen leicht zu bewerkstelligen sind. Wie es auf Grundlage der Theorie von der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte leicht abgeleitet werden kann und besonders überzeugend aus den Löslichkeitsbestimmungen von schwerlöslichen Salzen in Salzlösungen hervorgeht, wird der Aktivitätskoeffizient — und somit bei konstanter Konzentration eines gegebenen Elektrolytes auch die Aktivität — bei steigendem Totalsalzgehalt im Gebiete der verdünnten Lösungen stetig herabgesetzt werden. Wäre nun die Aktivität der reagierenden Molekülgattungen das allein Ausschlaggebende, sollte eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit in Vorgängen, in welchen Ionen teilnehmen, immer die Folge eines Salzzusatzes sein. In manchen Fällen wird aber — wie schon oben erwähnt — keine Wirkung oder eine Wirkung in entgegengesetzter Richtung beobachtet. Dadurch werden wir zu der Annahme genötigt, dass Änderungen der Aktivität der reagierenden Ionen in manchen Fällen von Änderungen der übrigen kinetischen Bedingungen begleitet seien, und es entsteht somit das für die Entwicklung der reaktionskinetischen Gesetze fundamentale Problem, diese Bedingungen näher zu studieren und ihre Natur zu deuten. Um diese Aufgabe angreifen zu können, müssen wir zunächst einige molekulartheoretische Betrachtungen über den Reaktionsmechanismus anstellen.

Es sei betont, dass das aus den hier entwickelten Gesichtspunkten hervortretende Problem mit dem schon lange diskutierten Problem der „Neutralsalzwirkung“ im Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeit im wesentlichen identisch ist. Dies ist somit als von sehr fundamentaler Natur zu betrachten, indem es augenscheinlich die Hauptzüge des Problems der kinetischen Gesetze in Lösungen umfasst.

2. Eine reaktionskinetische Hypothese.

Der Umstand, dass trotz dem fundamentalen Charakter, den wir nach dem vorigen dem Aktivitätsbegriffe beimessen müssen, Änderungen der Aktivität der reagierenden Stoffe doch keineswegs immer entsprechende Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit mitführen, macht

es natürlich, die dafür verantwortlichen, oben als Änderungen in den reaktionskinetischen Bestimmungen bezeichneten Verhältnisse auch als Aktivitätsänderungen zu deuten und zwar als Änderungen, in denen die Aktivität des regierenden Systems in einem von dem molekularen Anfangszustand entfernten Zustande getroffen wird.

Es ist schon lange erkannt und entscheidend nachgewiesen, dass die stöchiometrische Reaktionsgleichung mit dem kinetischen Verlauf eines Vorganges nicht zusammenzufallen braucht. Aber auch wenn es gelungen ist, den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang, den wir mit:

$$A \rightarrow B$$

bezeichnen wollen, auszulesen — oder wenn wir der Einfachheit halber annehmen, dass durch dieses Schema sowohl der zu einem Gleichgewicht führende stöchiometrische als auch der kinetische Vorgang ausgedrückt wird — so ist doch dadurch nur ein sehr unvollständiges Bild des Reaktionsmechanismus erhalten, weil nur der chemische Zustand im Anfangs- und Endstadium angegeben worden ist. Zwischen A und B liegt aber eine Reihe von intermediären, instabilen Zuständen, die bei der Reaktion zuerst erreicht und durchgelaufen werden müssen, damit die Umwandlung von A in B eintreten kann. Die Umwandlung von A in einen naheliegenden nicht sehr instabilen Zustand A_1 und der umgekehrte Vorgang erfolgt bei genügend kleiner Entfernung zwischen diesen beiden Zuständen sehr schnell, gibt aber natürlich keine Reaktion $A \rightarrow B$. Bei mehr entferntem und instabilem Zustande A_2 geht der umkehrbare Vorgang langsamer. Umwandlung in B erfolgt aber zuerst, wenn der intermediäre, von grösster Instabilität gekennzeichnete Zustand X erreicht und durchgelaufen wird. Von diesem Zustand heraus erfolgt die Bildung des stabilen B-Systems „momentan", und die Umwandlung $A \rightarrow X$ ist somit als die eigentliche geschwindigkeitsbestimmende Reaktion zu betrachten.

Es ist oftmals versucht, durch Zerlegung einer chemischen Reaktion in einfachere Stufen von ihrer kinetischen Natur Rechenschaft abzulegen, und man hat für solche Theorien eine besondere Stütze in der Isolierbarkeit des Zwischenproduktes gesehen. Die Ergebnisse eines solchen Verfahrens können gewiss von grossem Wert sein. Es soll aber besonders betont werden, dass die Annahme des oben beschriebenenen intermediären Produktes X von der Annahme relativ stabiler Zwischenprodukte, von welchen sonst die Rede ist, durchaus verschieden ist. Gerade die relative Stabilität des Zwischenproduktes schliesst seine Verwandlung für das Erreichen neuer, für den Reaktionsverlauf nutzbarer Gesichtspunkte aus, denn eine solche

Zwischenreaktion ist ja in ihrer Natur von der oben unter dem Symbol $A \rightarrow B$ behandelten Reaktion prinzipiell nicht verschieden. Und es muss immer in einer solchen Reaktion ein intermediäres Produkt X maximaler Instabilität eingeschaltet werden können, von dessen Bildung schliesslich der betrachtete Vorgang abhängen muss.

Der Unterschied der relativ stabilen Zustände A und B vom Zustande X ist besonders dadurch gekennzeichnet, dass in jenen sich die Eigenschaften durch molekulare Veränderungen in entgegengesetzten Richtungen um Mittelwerte herum bewegen, während in diesem nur ein Durchgang von Molekülen von A zu B oder umgekehrt stattfindet, deren Gleichgewichte in A oder B liegen. Es wird leicht erkannt, dass die in dem Zustand X befindlichen Molekülkomplexe von den kritischen Komplexen von Marcellin[1]) nicht wesentlich verschieden sind.

Die hohe Bedeutung, die wir der Existenz der kritischen Komplexe für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit beimessen müssen, ist von Marcellin nachgewiesen worden. Die hier vorliegende Aufgabe ist nachzuweisen, wie die Eigenschaften solcher Komplexe, die durch ihre Ladungsanzahl im wesentlichen einfach gekennzeichnet sind, auch für die Geschwindigkeitsgesetze der Lösungen bei unveränderter Temperatur und wechselnder Konzentration ausgenutzt werden können.

Um diesem Problem näher zu treten, wollen wir zunächst ein konkretes Beispiel betrachten, nämlich die ausserordentlich einfache Reaktion:

$$Fe^{+++} + y^{-} \rightarrow Fe^{++} + y,$$

die vielleicht den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang der Oxydation von Kaliumjodid durch Eisenchlorid darstellt. Dieser besteht offenbar nur in dem Übergang eines Elektrons vom Jodion zum Ferriion[2]). Die Reaktionsgleichung gibt aber nur das Anfangs- und Endstadium dieser Reaktion an. Tatsächlich haben wir es beim Übergang des Elektrons mit einer Reihe von instabilen Zuständen zu tun, die durch die verschiedenen relativen Positionen des Elektrons während des Übergangs charakterisiert sind. Besonders ist unter diesen derjenige von maximaler Instabilität hervorzuheben, in welchem das Elektron von dem

---

[1]) R. Marcellin, Ann. d. physique 3 (9), 120 (1915).

[2]) Dass wahrscheinlich auch — wegen verschiedener Hydration der teilnehmenden Stoffe — die Moleküle des Lösungsmittels teilnehmen, und dass vielleicht auch der Elektronenübergang kein direkter Vorgang zu sein braucht, können wir hier vorläufig unberücksichtigt lassen.

Jodatom und von dem Ferriion gleich fest gehalten wird, und welcher notwendig überschritten werden muss, damit eine Reaktion erfolgt. Dieser Zustand ist der oben besprochene kritische Zustand. In diesem Zustande sind die Atome zu Komplexen vereinigt, deren Ladungszahlen sich algebraisch aus den Ladungen der reagierenden Ionen zusammensetzen.

Für den betrachteten Fall können wir den Vorgang somit in folgender Weise schematisieren:

$$Fe^{+++} + y^{-} \rightarrow (Fe, y)^{++} \rightarrow Fe^{++} + y,$$

wo $(Fe, y)^{++}$ den aus dem Ferri- und Jodion sich bildenden kritischen Komplex veranschaulicht. Nur die Bildung, nicht aber die „momentane" Zersetzung dieses Komplexes ist für die Reaktionsgeschwindigkeit von Bedeutung. Die Langsamkeit der ersteren Reaktion erklärt sich aus der Tatsache, dass nur wenige Moleküle eine genügend hohe Aktivität besitzen, um den sehr instabilen, d. h. sehr „aktiven" kritischen Komplex bilden zu können. Wir wollen tatsächlich das Verhältnis der Aktivität der Moleküle des Anfangs- und des kritischen Systems als den für die Geschwindigkeit entscheidenden Faktor betrachten. Oder in etwas genauerer Weise ausgedrückt: Wir wollen annehmen, dass unter sonst gleichen Umständen, d. h. gleicher Konzentration der reagierenden Molekülgattungen, die Reaktionsgeschwindigkeit dem Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten des Anfangs- und des kritischen Systems proportional ist.

Nach diesen Betrachtungen ergibt sich für die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen $FeCl_3$ und KJ der Ausdruck:

$$h = k\, c_{Fe^{+++}}\, c_{y^{-}} \frac{f_{Fe^{+++}}\, f_{y^{-}}}{f_{(Fe,y)^{++}}},$$

wo h die Geschwindigkeit, c die Konzentration, f den Aktivitätskoeffizienten und k eine Konstante bedeuten. Oder, wenn die in erster Annäherung von der Ladung bestimmten Aktivitätskoeffizienten mit f_1, f_2, f_3 usw. bzw. für ein-, zwei- und dreiwertige Ionen bezeichnet werden:

$$h = k\, c_{Fe^{+++}}\, c_{y^{-}} \frac{f_3 f_1}{f_2}.$$

Diese Ausdrücke unterscheiden sich in ausgesprochener Weise von dem aus den gewöhnlichen Gesetzen sich ergebenden Ausdruck, und zwar durch die Anwesenheit des die Aktivitätskoeffizienten enthaltenden Faktors. Dieser reaktionskinetische Aktivitätsfaktor ist in hohem Grad von der Ionenkonzentration der Lösung abhängig, ändert sich also während des Verlaufes und insbesondere, wie es zur

Prüfung der Reaktionsordnung besonders empfohlen ist[1]), wenn die Anfangskonzentrationen geändert werden, und es ist somit einleuchtend, dass — wenn die hier entwickelten Gesichtspunkte richtig sind — die Befolgung der Reaktion einer einfachen Reaktionsordnung bei einem derartigen, zwischen Ionen verlaufenden Vorgang im allgemeinen ausgeschlossen sein muss.

Da eine Änderung des Aktivitätsfaktors durch Hinzufügung eines fremden Salzes ebenfalls hervorgerufen wird, zeigt uns diese Betrachtung, wie schon oben erwähnt, dass die reaktionskinetischen Anomalien mit der „Neutralsalzwirkung" in innigstem Zusammenhang stehen müssen. Die Erscheinung der Neutralsalzwirkung ist ja bekanntlich vielfach experimentell und theoretisch behandelt worden, charakteristisch genug aber beinahe ausschliesslich in Fällen, wo die Wirkung klein ist, z. B. bei der Rohrzuckerinversion und Esterhydrolyse. Dies rührt daher, dass bisher nur in solchen Fällen ein wirklich einfacher Reaktionsverlauf gefunden worden ist, und daher nur in solchen Fällen die Salzwirkung in prägnanter Weise hervortritt. Wo aber eine starke Salzwirkung vorhanden ist, hat sich bisher der Reaktionsverlauf — wegen Unberücksichtigung des Aktivitätsfaktors — in der Regel kompliziert, oftmals völlig kaotisch herausgestellt, und die Wirkung des Salzzusatzes hat sich so unter den übrigen Unregelmässigkeiten verborgen. Es wird sich aber zeigen, dass auf Grundlage der hier in Rede stehenden Prinzipien, für die Salzwirkung, sowie für die übrigen Anomalien der Reaktionsgeschwindigkeiten, in wässerigen Lösungen einfache, zum Teil auch in quantitativer Beziehung befriedigende Erklärungen sich ergeben lassen.

3. Zeichen und Grösse der Salzwirkung, theoretisch ermittelt.

In derselben Weise, wie wir für die Reaktion:

$$Fe^{+++} + y^{-} \rightarrow Fe^{++} + y$$

den Geschwindigkeitsausdruck:

$$h = kc_{Fe^{+++}}\, c_{y^-} \frac{f_1 f_3}{f_2}$$

gefunden haben, lässt sich natürlich aus der Form der Reaktionsgleichung der entsprechende Geschwindigkeitsausdruck ganz insgemein aufstellen. Unter der annähernd richtigen Voraussetzung, dass f nur von dem Iontypus abhängt, brauchen wir zu diesem Zwecke offenbar nur die Zeichen und Wertigkeiten der reagierenden Ionen zu kennen. Für

[1]) A. A. Noyes, Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 131 (1895).

die bimolekulären Reaktionen, auf die wir uns hier beschränken wollen, ergibt sich das folgende Schema, wo w_1 und w_2 die Wertigkeiten der beiden Ionen und F den kinetischen Aktivitätsfaktor (in obiger Reaktion $= \frac{f_1 f_3}{f_2}$) bedeuten.

Dieser Faktor enthält offenbar ganz im allgemeinen im Zähler die Aktivitätskoeffizienten der reagierenden Ionen und im Nenner den Aktivitätskoeffizienten eines Ions, dessen Ladung der algebraischen Summe der Ladungen der reagierenden Ionen gleich ist.

Tabelle 1a.

Reaktion zwischen Ionen von gleichen Zeichen.

Reaktionstypus	w_1	w_2	F
I	1	1	$\frac{f_1^2}{f_2}$
II	1	2	$\frac{f_1 f_2}{f_3}$
III	1	3	$\frac{f_1 f_3}{f_4}$
IV	2	2	$\frac{f_2^2}{f_4}$
V	2	3	$\frac{f_2 f_3}{f_5}$

Tabelle 1b.

Reaktion zwischen Ionen von verschiedenen Zeichen.

Reaktionstypus	w_1	w_2	F
VI	1	1	$\frac{f_1^2}{f_0}$
VII	1	2	f_2
VIII	1	3	$\frac{f_1 f_3}{f_2}$
IX	2	2	$\frac{f_2^2}{f_0}$
X	2	3	$\frac{f_2 f_3}{f_1}$

Zu diesen verschiedenen Typen, deren Zahl natürlich durch Berücksichtigung von Ionen mit höherer Valenz vermehrt werden kann, fügen sich als Reaktionstypus 0 solche Reaktionen, die zwischen Ionen und neutralen Molekülen sich vollziehen.

Für diesen Fall finden wir:

$$F = \frac{f_1 f_0}{f_1} = \frac{f_2 f_0}{f_2} = \cdots = f_0.$$

Die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung einer Reaktion $A + B \rightarrow (A, B) \rightarrow$ lautet dann:

$$h = k c_A c_B F$$

indem nach dem Typus der Reaktion der entsprechende, aus der obigen Tabelle zu entnehmende Wert von F eingeführt werden muss.

So haben wir z. B. für die Umwandlung des Dibrombensteinsäureions durch Alkali, die stöchiometrisch und kinetisch nach der folgenden Gleichung verläuft[1]):

$$C_4H_2Br_2O_4^{--} + OH^- \rightarrow C_4HBrO_4^{--} + Br^- + H_2O$$

den Geschwindigkeitsausdruck:

$$h = k c_{C_4H_2Br_2O_4^{--}} c_{OH^-} \frac{f_1 f_2}{f_3}$$

indem dieser Vorgang dem Reaktionstypus II angehört.

Um diese Resultate für das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit nutzbar zu machen, müssen wir die F-Werte der verschiedenen Reaktionstypen numerisch berechnen, und dazu ist die Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten f notwendig.

Von den verschiedenen Methoden, die für die Ermittelung von Aktivitätskoeffizienten zur Verfügung stehen, sei als besonders einfach und genau die Methode[2]) der Löslichkeitsbestimmung an schwerlöslichen Salzen erwähnt. Weil die Aktivität eines Salzes in seiner gesättigten Lösung gleich dem Produkt der Löslichkeit und des Aktivitätskoeffizienten ist und ferner bei konstanter Temperatur einen konstanten Wert haben muss, können wir schreiben:

$$s_1 f_1 = s_2 f_2$$

als eine für zwei verschiedene Lösungsmittel (Salzlösungen) gültige Gleichung. Wenn die Löslichkeit s_0 in reinem Wasser sehr gering ist, können wir hier $f = 1$ annehmen und bekommen dann:

$$f = \frac{s_0}{s}.$$

Nach dieser Methode sind die Aktivitätskoeffizienten einer Reihe von verschiedenen Ionen in Salzlösungen von verschiedener Kon-

---

[1]) B. Holmberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 147 (1912).

[2]) Brönsted, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 761 (1920); Brönsted und Agnes Petersen, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2265 (1921).

zentration bestimmt worden, wodurch folgende Gesetze gefunden worden sind.

Der Aktivitätskoeffizient eines Ions ist in erster Linie von seiner Wertigkeit und der Äquivalentkonzentration der als Lösungsmittel dienenden Salzlösung abhängig. Er nimmt, in verdünnter Lösung, und zwar mit steigender Valenz in stark steigendem Masstabe ab, wenn die Konzentration steigt. Ist der Ion mehrwertig, zeigt sich ferner der elektrische Typus des Lösungsmittels von Bedeutung, indem f viel kleiner ausfällt, wenn das Lösungsmittel mehrwertige Ionen von entgegengesetztem Zeichen enthält[1]). Die individuelle Natur des Ions und des Lösungsmittels spielt ferner eine oft nicht unbedeutende Rolle, so dass numerische Gesetzmässigkeiten stets nur als Approximationen anzunehmen sind.

Es sollen hier nur die Ergebnisse der Bestimmungen als angenäherte Mittelwerte angeführt sein. Das erste Index in der folgenden Tabelle gibt die Wertigkeit des in Rede stehenden Ions an, das zweite Index die Wertigkeit des Lösungsmittelsions von entgegengesetztem Zeichen. $f_{3\,(2)}$ bedeutet z. B. den Aktivitätskoeffizienten des $[FeCy_6]^{---}$ions in $MgCl_2$- oder $MgSO_4$-Lösung. c ist die Äquivalentkonzentration des Lösungsmittels.

Tabelle 2.
Mittelwerte der Aktivitätskoeffizienten.

c	f_0	f_1	$f_{2\,(1)}$	$f_{2\,(2)}$	$f_{3\,(1)}$	$f_{3\,(2)}$
0·01	1·00	0·85	0·81	0·63	—	—
0·02	1·01	0·81	0·72	0·53	0·30	0·17
0·05	1·02	0·76	0·57	0·39	0·19	0·08
0·1	1·04	0·70	0·43	0·29	0·11	0·04

Aus den hier angeführten Zahlen sehen wir deutlich die stetige Abnahme der Aktivitätskoeffizienten mit wachsender Salzkonzentration und in wie hohem Grad diese Abnahme von den Wertigkeiten bedingt ist.

Die Berechnung der F-Faktoren für die verschiedenen Reaktionstypen kann nunmehr leicht ausgeführt werden. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tabelle 3 angegeben.

Wegen ungenügender Kenntnisse der Aktivitätskoeffizienten f_4 und f_5 (von vier- und fünfwertigen Ionen) können die F-Werte nicht

[1]) Nach neulich ausgeführten Messungen zeigt sich in ganz verdünnten Lösungen auch für einwertige Ionen der Valenztypus des Lösungsmittels von ausgesprochenem Einfluss.

für alle die früher angeführten Reaktionstypen angegeben werden. Für die meisten angeführten Typen sind verschiedene Spezialtypen, den verschiedenen Lösungsmitteln entsprechend, berechnet. So sind für die Reaktion:

$$Fe^{+++} + y^- \rightarrow Fe^{++} + y$$

die Typen VIII·1 oder VIII·2 möglich, je nachdem z. B. KCl oder K_2SO_4 als Lösungsmittel angewandt wird.

Tabelle 3.
Werte des kinetischen Aktivitätsfaktors F.

Reaktionstypus	Form von F	$c = 0{\cdot}01$	0·02	0·05	0·1	$F_{0.1} : F_{0.02}$
0	f_0	1·00	1·01	1·02	1·04	1·03
I·1	$\frac{f_1^2}{f_{2(1)}}$	0·89	0·91	1·01	1·14	1·22
I·2	$\frac{f_1^2}{f_{2(2)}}$	1·15	1·24	1·51	1·69	1·36
II·1	$\frac{f_1 f_{2(1)}}{f_{3(1)}}$	—	1·7	2·4	3·0	1·8
II·2	$\frac{f_1 f_{2(2)}}{f_{3(2)}}$	—	2·5	3·6	5·0	2·0
VI	$\frac{f_1^2}{f_0}$	0·72	0·65	0·57	0·47	0·72
VII·1	$f_{2(1)}$	0·81	0·72	0·57	0·43	0·60
VII·2	$f_{2(2)}$	0·63	0·53	0·39	0·29	0·55
VIII·1	$\frac{f_1 f_{3(1)}}{f_{2(1)}}$	—	0·39	0·24	0·16	0·41
VIII·2	$\frac{f_1 f_{3(2)}}{f_{2(2)}}$	—	0·14	0·15	0·10	0·71
IX·1	$\frac{f_{2(1)}^2}{f_0}$	0·65	0·51	0·32	0·18	0·35
IX·2	$\frac{f_{2(2)}^2}{f_0}$	0·40	0·28	0·15	0·08	0·29
IX·12	$\frac{f_{2(1)} f_{2(2)}}{f_0}$	0·51	0·38	0·22	0·12	0·31
X·1	$\frac{f_{2(1)} f_{3(1)}}{f_1}$	—	0·32	0·13	0·07	0·22
X·21	$\frac{f_{2(2)} f_{3(1)}}{f_1}$	—	0·22	0·10	0·04	0·18
X·12	$\frac{f_{2(1)} f_{3(2)}}{f_1}$	—	0·15	0·06	0·02	0·13
X·2	$\frac{f_{2(2)} f_{3(2)}}{f_1}$	—	0·11	0·04	0·01	0·09

Die Zahlen der 3. bis 6. Kolonne geben offenbar an, wie vielmal die Geschwindigkeitskonstante grösser sein muss bei der Konzentration c als in unendlicher Verdünnung. In der letzten Kolonne ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante in 0·1 und 0·02 norm. Lösung angeführt. Die Zahlen lehren uns folgendes:

In Reaktionen des Typus 0, d. h. Reaktionen zwischen einem neutralen Molekül und einem Ion muss die Salzwirkung sehr gering sein. D. h. in solchen Reaktionen sind die Geschwindigkeitskonstanten von der Konzentration der reagierenden Molekülgattungen oder von zugefügten Fremdsalzen beinahe unabhängig. Hier haben wir somit den normalen Reaktionsverlauf.

Verläuft die Reaktion dagegen zwischen Ionen, ist der Verlauf anomal; wir finden eine sehr bedeutende Konzentrations- oder Salzwirkung, und zwar mit wachsender Valenz der reagierenden Ionen in wachsendem Masstabe. Sind die Ionen von nämlichem Zeichen (Reaktionstypus I—V), ist die Salzwirkung positiv, d. h. die Reaktion wird bei Konzentrationssteigerung beschleunigt. Sind die Ionen von entgegengesetztem Zeichen (Reaktionstypen VI—X), ergibt sich eine negative Salzwirkung, d. h. Retardation.

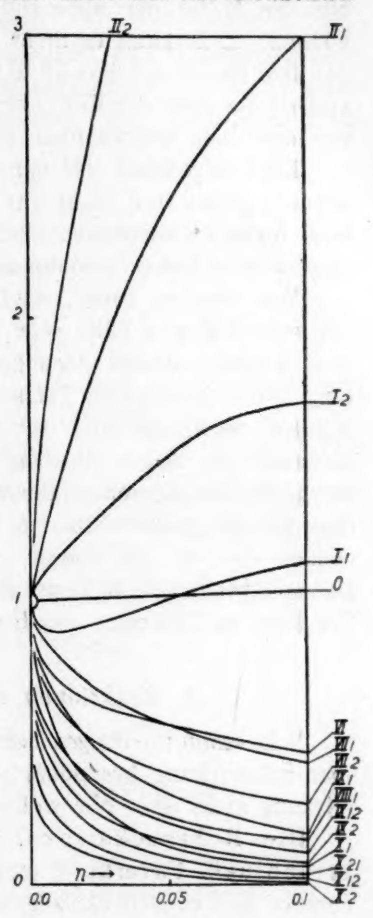


Fig. 1.

Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Werte des kinetischen Aktivitätsfaktors F (Ordinate) von der totalen Äquivalentkonzentration (Abszisse), den verschiedenen Reaktionstypen (Tabelle 3) entsprechend.

Die Grösse der Wirkung ersehen wir aus der Tabelle 3 oder der nebenstehenden graphischen Darstellung (Fig. 1). Es muss aber hier erinnert werden, dass die Basis der numerischen Berechnung keine strenge ist, wegen der individuellen

Verschiedenheiten der Ionen, und dass die Zahlen und Kurven daher nur als Mittel der approximativen Orientierung verwendet werden können. Z. B. kann es nicht als ganz sicher angesehen werden, dass die dem Reaktionstypus I·1 entsprechende Kurve ein Minimum aufweist und so bei niedriger Konzentration anscheinend eine Ausnahmestellung von den oben angegebenen Regeln einnimmt.

Die Unsicherheit der numerischen Angaben ist daher natürlich besonders gross, weil nicht nur die Aktivitätskoeffizienten bekannter stabiler Ionen, sondern auch die der unbekannten kritischen Komplexe, über welche bisher beinahe nichts bekannt ist, eingehen.

Wir ersehen somit, dass die hier dargestellte Theorie eine für die verschiedenen Fälle sehr verschiedene Wirkung von Salzzusätzen oder Konzentrationsänderungen erwarten lässt. Als nun die Betrachtung von existierenden Tatsachen uns gerade ein solches, am ersten Anblick verwirrtes Bild der Salzwirkung zeigt, muss diese Theorie jedenfalls in dieser Hinsicht die Möglichkeit besitzen, von den Anomalien Rechenschaft abzulegen. Wir sollen im folgenden ersehen, dass sie sich tatsächlich den experimentellen Resultaten gut anpasst, ebenso wie es sich zeigen wird, dass die hier hervorgeführten Gesichtspunkte auch für den allgemeinen Reaktionsverlauf chemischer Vorgänge in Lösungen von Bedeutung sein können.

4. Reaktionen mit kleiner Salzwirkung.

Wie schon im vorigen bemerkt, sind systematische Untersuchungen über Salzwirkung besonders in solchen Fällen durchgeführt, wo die Wirkung klein ist. Wir wollen einige Beispiele betrachten.

Die Rohrzuckerinversion. Aus den Untersuchungen von Arrhenius[1]), Palmaer[2]) und H. v. Euler[3]) über diesen klassischen Vorgang hat es sich als allgemeines Resultat ergeben, dass die in der Anwesenheit von Wasserstoffionen verlaufende Umwandlung durch Salze ein wenig und zwar mit der Salzkonzentration proportional beschleunigt wird. Verschiedene Abweichungen, die sich in sehr verdünnter Säurelösung gezeigt haben, sind hier unberücksichtigt, weil es sich zweifelsohne um sekundäre experimentelle Störungen handelt. Die Beschleunigung beträgt im Durchschnitt 3—4 % für 0·1 norm. Salzlösung und ist für verschiedene Salze etwas verschieden. Der Salz-

---

1) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 226 (1889).
2) Palmaer, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 492 (1897).
3) Euler, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 348 (1900).

wirkung entsprechend ändert sich die Geschwindigkeit bei steigender Konzentration einer starken Säure ein wenig stärker als mit der Wasserstoffionenkonzentration proportional.

Weil die Reaktion nur in der Anwesenheit von Wasserstoffionen praktisch verläuft, müssen wir die Wasserstoffionen in irgend einer Weise in die Reaktionsgleichung einführen. Als erste Möglichkeit können wir den folgenden Vorgang:

$$R + H^+ \rightarrow RH^+$$

als geschwindigkeitsbestimmend annehmen, in welchem also die Rohrzuckermoleküle (R) mit den Wasserstoffionen einen wenig stabilen mit Wasser schnell nach dem folgenden Schema:

$$RH^+ + H_2O \rightarrow D + L + H^+$$

reagierenden Komplex bildet (D und L bedeuten hier Dextrose- und Lävulosemoleküle). Oder wir können ein Gleichgewicht:

$$R + H^+ \rightleftarrows RH^+$$

annehmen und dann als geschwindigkeitsbestimmend den folgenden Vorgang:

$$RH^+ + H_2O \rightarrow D + L + H^+.$$

Im ersten Fall haben wir nach unserer Theorie:

$$h = k_1 c_R c_{H^+} \frac{f_0 f_1}{f_1} = k_1 c_R c_{H^+} f_0$$

und im zweiten

$$h = k_2 c_{RH^+} \frac{f_1}{f_1} = k_3 c_R c_{H^+} f_0$$

indem nach dem thermodynamischen Massenwirkungsgesetz:

$$c_R f_0 c_{H^+} f_1 = c_{RH^+} f_1$$

also in beiden Fällen Geschwindigkeiten, die mit dem Aktivitätskoeffizienten f_0 der neutralen Rohrzuckermoleküle proportional ansteigen. Die auf neutrale Moleküle ausgeübte Salzwirkung ist aber im Mittel gerade 4 % für 0·1 norm. Salzlösung, so dass diese wichtige Umwandlung sich in vollkommener Übereinstimmung mit unseren Anschauungen befindet. Die Rohrzuckerinversion gehört also dem Reaktionstypus 0 an, obwohl das Wasserstoffion nicht stöchiometrisch in der Reaktion eingeht. Es ist wohl nicht überflüssig, hier darauf aufmerksam zu machen, dass der Aktivitätskoeffizient des katalytisch wirkenden Wasserstoffions — und daher wohl allgemein der Aktivitätskoeffizient der in homogener Lösung katalysierenden Substanzen — im Reaktionsgeschwindigkeitsausdruck überhaupt in derselben Weise eingehen

muss wie die Aktivitätskoeffizienten der tatsächlich sich umsetzenden Molekülarten. Die Frage von der Bedeutung eines speziellen „Katalysekoeffizienten"[1]) scheint durch diese Erkennung erledigt.

Esterzersetzung. Die Hydrolyse der Ester durch Säuren in wässeriger Lösung verläuft in gleicher Weise wie die Rohrzuckerinversion, z. B.:

$$EA + H^+ \rightarrow EH + A^+$$

oder

$$EA + H_3O^+ \rightarrow EH + AOH + H^+$$

und gehört also dem Reaktionstypus 0 an.

Nach Euler[2]) geht die Salzwirkung in diesem Falle mit der Wirkung auf die Rohrzuckerinversion parallel, wie es auch nach der Reaktionsgleichung anzunehmen wäre. Wir haben also auch hier eine geringe Salzwirkung von der Grössenordnung 2⁰/₀ in 0·1 norm. Salzlösung. Auch Poma[3]) und Taylor[4]) finden bei ihren Hydrolysenversuchen eine entsprechende ganz kleine Salzwirkung.

Für die alkalische Hydrolyse oder Verseifung der Ester ist das folgende ebenfalls dem Reaktionstypus 0 angehörige Schema anzunehmen:

$$EA + OH^- \rightarrow E^- + AOH.$$

Nach Arrhenius[5]) zeigt sich hier durch Salze eine kleine Retardation des Vorganges, etwa 2⁰/₀ in 0·1 norm. Salzlösung. Die geringe Wirkung stimmt offenbar nach der vorliegenden Theorie mit der Art der Reaktion überein. Die negative Wirkung bedeutet ein etwas stärkeres Herabsetzen des Aktivitätskoeffizienten des Hydroxylions als desjenigen des Komplexes $(EA, OH)^-$. Solche individuellen Beeinflussungen sind sehr häufig, und wie Löslichkeitsbestimmungen[6]) gezeigt haben, sind in gewissen Fällen bei mono-monovalenten Salzen Unterschiede von 10⁰/₀ in 0·1 norm. Lösung vorhanden.

---

[1]) E. Schreiner hat kürzlich (Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chemie **116**, 102 (1921)) den Schluss gezogen, dass Katalysekoeffizienten und Leitfähigkeitskoeffizienten umgekehrt proportional sind. Weil in verdünnten Lösungen erstere linear, der Logarithmus der letzteren aber ungefähr mit der dritten Wurzel der Konzentration proportional variiert, kann von einer solchen — an sich auch unwahrscheinlichen — Beziehung in diesem Gebiete keine Rede sein. Nach der entwickelten Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit und der katalytischen Wirkung handelt es sich bei den Messungen Schreiners wahrscheinlich nur um eine in Spezialfällen für eine konzentrierte Lösung vorhandene empirische Regelmässigkeit.

[2]) Euler, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 348 (1900).

[3]) G. Poma, Medd. fr. Vetenskapsakad. Nobelinstitut **2**, Nr. 11 (1912).

[4]) H. S. Taylor, Medd. fr. Vetenskapsakad. Nobelinstitut **2**, Nr. 34 (1913).

[5]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 111 (1887).

[6]) Brönsted and Agnes Petersen, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2265 (1921).

Einen bedeutenden Salzeinfluss auf die Hydrolyse von Äthylformiat hat Manning[1]) beobachtet, eine Wirkung, die dem von Arrhenius[2]) gefundenen Einfluss von Salzen auf die Inversionsgeschwindigkeit durch Essigsäure entsprechend ist. Für die letztgenannte Erscheinung ist nach Arrhenius die Erhöhung der Geschwindigkeit durch die Erhöhung des Dissoziationsgrades der schwachen Säure zu erklären, und diese Erscheinung ist vom Verfasser[3]) mit dem allgemeinen Verhalten des Aktivitätskoeffizienten in Zusammenhang gebracht. Nach diesem Gedankengang scheint die Konzentration der Wasserstoffionen und nicht ihre Aktivität massgebend zu sein, und die durch Salzzusatz stark erhöhte Geschwindigkeit zeigt sich trotz der gleichzeitig unveränderten oder beinahe unverändert gelassenen Aktivität der Wasserstoffionen. Aus der unserer Theorie entsprechenden geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsgleichung:

$$R + H^+ \rightarrow (RH)^+$$

oder

$$EA + H^+ \rightarrow (EA, H)^+$$

und dem entsprechenden Geschwindigkeitsausdruck:

$$h = kc_0 c_{H^+} \frac{f_0 f_1}{f_1} = kc_0 c_{H^+} f_0,$$

wo c_0 die Konzentration des Nichtelektrolyten bedeutet, ist aber diese angenäherte Proportionalität der Geschwindigkeit mit der Wasserstoffionenkonzentration eine notwendige Folge.

Es wird nützlich sein den eigentümlichen Unterschied in der Salzwirkung bei starken und schwachen Säuren besonders zu präzisieren. Bei starken Säuren ergibt sich, wenn Salze zugefügt werden: Verminderte H^+-Aktivität, unveränderte H^+-Konzentration, unveränderte katalytische Tätigkeit. Bei schwachen: Unveränderte H^+-Aktivität, vergrösserte H^+-Konzentration, vergrösserte katalytische Tätigkeit. Diese Tatsachen scheinen bei erstem Anblick nicht gerade günstig für eine Theorie, deren Schwerpunkt die Bedeutung des Aktivitätsbegriffes für die Reaktionsgeschwindigkeit darstellt. Berücksichtigung der entsprechenden Aktivitätsänderung der kritischen Komplexe, wie es in dem oben entwickelten mathematischen Geschwindigkeitsausdruck geschieht, enthüllt aber sofort die vollkommene Übereinstimmung der Tatsachen mit unserer Theorie.

---

[1]) Manning, Journ. Chem. Soc. **119**, 2079 (1921).
[2]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 197 (1899).
[3]) Brönsted, Journ. Chem. Soc. **119**, 579 (1921).

Jodionkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. Die durch Jodionen katalysierte Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in neutraler Lösung verläuft nach Bredig und Walton[1]) nach dem Schema:

$$H_2O_2 + y^- \rightarrow H_2O + yO^- \quad (1)$$

$$H_2O + yO^- \rightarrow H_2O + O_2 + y^- \quad (2)$$

von welchen Reaktionen erstere langsam und reaktionsbestimmend ist. Mit Bezug auf das kritische Produkt müssen wir die folgende Reaktion:

$$H_2O_2 + y^- \rightarrow (H_2O_2, y)^- \rightarrow H_2O + yO^- \quad (3)$$

als geschwindigkeitsbestimmend annehmen und finden für die Geschwindigkeit den Ausdruck:

$$h = kc_{H_2O_2}c_{y^-}\frac{f_0 f_1}{f_1} = kc_{H_2O_2}c_{y^-}f_0.$$

Wie es aus den Versuchen Waltons und auch aus der Untersuchung von Brode[2]) und neuerdings von Harned[3]) hervorgeht, ist die Salzwirkung in verdünnter Lösung, in Übereinstimmung mit dem obigen dem Reaktionstypus 0 angehörigen Geschwindigkeitsausdruck, sehr gering.

Nach den Untersuchungen von Abel[4]) gehen aber die Gleichungen (1) und (2) nicht den korrekten Ausdruck des Reaktionsmechanismus. Wir haben nach diesem Verfasser vielmehr mit den folgenden beiden langsamen Vorgängen:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2y^- \rightarrow 2H_2O + y_2 \quad (4)$$

$$y_2 + H_2O_2 \rightarrow 2H^+ + 2y^- + O_2 \quad (5)$$

zu tun, von denen der erstgenannte in neutraler Lösung (kleiner Wasserstoffionenkonzentration) reaktionsbestimmend ist. Wenn dies richtig wäre, müssten wir nach unserer Theorie eine starke Verzögerung durch Neutralsalze erwarten.

Gleichuug (4) drückt nun aber sicher nicht die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion, sondern nur den stöchiometrischen Vorgang der ersten Reaktionsphase aus. Da eine quinquimolekulare Reaktion als geschwindigkeitsbestimmend sehr geringe Wahrscheinlichkeit hat, ist Gleichung (4) sicher in zwei oder mehreren Stufen zu schreiben. Zuerst verläuft die Reaktion:

$$H_2O_2 + y^- \rightarrow H_2O + yO^-$$

---

1) J. H. Walton, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 185 (1904).
2) Brode, Zeitschr. f. physik. Chemien **49**, 208 (1904).
3) Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1461 (1918).
4) Abel, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 598 (1908).

die geschwindigkeitsbestimmend ist und dann stöchiometrisch:

$$2H^+ + y^- + yO^- \rightarrow H_2O + y_2$$

der dann schliesslich die Reaktion (5) nachfolgt.

Mit dieser an sich wahrscheinlichen Interpretation des Reaktionsverlaufes ist die geringfügige Neutralsalzwirkung in guter Übereinstimmung.

Reaktion zwischen Ferrisalzen und Hydroxylamin. Die besonders von Raschig[1]) studierte Einwirkung von Hydroxylamin auf Ferrisalze führt zu einer glatten Reduktion der letzteren unter Bildung von Stickoxydul:

$$4Fe^{+++} + 2NH_2OH \rightarrow 4Fe^{++} + N_2O + H_2O + 4H^+.$$

Dieses Schema drückt die stöchiometrische Reaktion aus, während vom Reacktionsmechanismus nichts bekannt ist.

Man könnte am einfachsten die Reaktion:

$$Fe^{+++} + NH_3OH^+ \rightarrow (Fe, NH_3OH)^{++++} \qquad (1)$$

oder

$$Fe^{+++} + NH_2OH \rightarrow (Fe, NH_2OH)^{+++} \qquad (2)$$

als die primäre ansehen.

Ich habe einige orientierende Versuche angestellt, um über die Salzwirkung Auskunft zu haben. Die Versuche wurden durch Mischung von verdünnten Ferrichloridlösungen mit Überschuss einer Hydroxylaminhydrochloridlösung mit oder ohne Salzzusatz angestellt, und die relativen Geschwindigkeiten durch Vergleich der Farbenänderungen der salzhaltigen und salzfreien Lösungen ermittelt. Es stellte sich in dieser Weise heraus, dass die Geschwindigkeit durch Salze sehr wenig beeinflusst wurde.

Dieser Befund ist nur mit dem unter (2) angegebenen Schema vereinbar. Ein nach (1) verlaufender Prozess sollte dagegen durch eine stark positive Wirkung gekennzeichnet sein. Andererseits konnte man vielleicht im voraus geneigt sein, (1) den Vorzug zu geben, weil das Hydroxylamin in der schwach sauren Lösung vorwiegend als positives Ion NH_3OH^+ vorhanden ist.

Dass die Reaktion aber tatsächlich nach (2) verläuft, konnte überzeugend gezeigt werden durch den Nachweis, dass Wasserstoffionen die Reaktion in hohem Masse hemmen.

In 0·2 norm. Salzsäurelösung wird die Reaktion praktisch zum Stillstand gebracht, sogar bei erhöhter Temperatur. Dasselbe zeigt sich

[1]) Raschig, Lieb. Ann. 241, 188 (1887).

auch in dem Umstand, dass der Vorgang in neutraler Lösung anfangs schnell verläuft, wie die reichliche Gasentwicklung anzeigt, nach einiger Zeit aber unverhältnismässig langsamer, nämlich wegen der bei der Reaktion gebildeten Säure. Setzt man zu einer solchen kaum mehr reagierenden Lösung ein wenig Base, beobachtet man ein stürmisches Aufbrausen der Lösung unter baldiger Entfärbung.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die nicht ionisierten Moleküle des Hydroxylamins nach (2) primär mit den Ferriionen in Reaktion treten. Dass diese Reaktion tatsächlich keine Salzwirkung verlangt, sieht man aus dem Gleichgewicht

$$NH_3OH^+ \rightleftarrows NH_2OH + H^+,$$

das durch Salze nicht verschoben wird. In dem Geschwindigkeitsausdruck nach (2):

$$h = k c_{Fe^{+++}} c_{NH_2OH} \frac{f_0 f_3}{f_3} = k c_{Fe^{+++}} c_{NH_2OH} f_0,$$

ist daher c_{NH_2OH} von der Gegenwart von Salzen unabhängig, und die Geschwindigkeit somit in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befunde mit dem von eins nur wenig verschiedenen f_0-Koeffizienten proportional.

Dass keine Reaktion zwischen Fe^{+++} und NH_3OH^+ stattfindet, erklärt sich vielleicht aus dem Vorhandensein von stark abstossenden Kräften zwischen diesen gleichnamigen Ionen. Erscheinungen ähnlicher Art scheinen jedenfalls vielfach verbreitet zu sein.

Sonstige Reaktionen. Die Zahl der Beispiele von Reaktionen mit kleiner Salzwirkung konnte bedeutend vermehrt werden, es sei hier noch an einige weitere, recht verschiedenartige Reaktionen erinnert.

Koelichen[1]) fand bei der von Hydroxylionen katalysierten Polymerisation von Acetonen:

$$2\,CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3COCH_2C(CH_3)_2OH,$$

deren Mechanismus noch nicht erklärt ist, eine Salzwirkung von ähnlicher Grösse wie bei der von Arrhenius untersuchten alkalischen Verseifung der Ester, die oben besprochen wurde. Da hier jedenfalls eine Reaktion zwischen dem Hydroxylion und neutralen Molekülen als geschwindigkeitsbestimmend angesehen werden muss, ist dieser Befund mit unserer Theorie in Übereinstimmung.

---

1) Koelichen, Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 129 (1900).

In seiner Untersuchung über die Zersetzung der Halogensauerstoffsäuren hat W. Bray[1]) nachgewiesen, dass die Reaktion:

$$2\,ClO_2 + H_2O + Cl^- \rightarrow 2\,HClO_2 + ClO^-$$

nur in geringem Masse von Salzen beeinflusst wird.

Auch dies ist unseren Anschauungen nach zu erwarten, obwohl es zweifelhaft ist, ob der wahre Mechanismus durch die angegebene Reaktionsgleichung bestimmt sei.

Der von Bredig und seinen Schülern studierte, sehr wichtige Vorgang der katalytischen Zersetzung des Diazoessigesters verläuft mit der Konzentration der zugesetzten starken Säure recht genau proportional[2]). Wir haben also wie bei den oben besprochenen wasserstoffionenkatalytischen Erscheinungen eine von dem Aktivitätskoeffizienten der katalysierenden Ionen unabhängige Geschwindigkeit. Wenn wir, wie in den schon besprochenen Fällen, eine Reaktion zwischen dem Wasserstoffion und dem Neutralmolekül, also die folgende:

$$H^+ + N_2CH.COOC_2H_5 \rightarrow (H, N_2CH.COOC_2H_5)^+ \rightarrow$$

als primäre Reaktion annehmen, zeigt sich die vollkommene Analogie mit der Rohrzuckerinversion, und wir müssen somit eine entsprechende kleine Salzwirkung, d. h. Proportionalität der Geschwindigkeit mit der Wasserstoffionenkonzentration erwarten.

Ferner seien die Resultate von Henry[3]) und Holmberg[4]) über die Verseifung des γ-Valerolaktons durch Alkalien erwähnt. Der Verlauf dieser Reaktion ist stöchiometrisch und kinetisch folgendermassen:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \end{array}\right\rangle O + OH^- \rightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COO^-. \end{array}$$

Sie gehört also der in diesem Kapitel besprochenen Reaktion an, wo keine Salzwirkung zu erwarten ist, und nach den Versuchen der oben genannten Autoren ist eine solche auch nicht nachweisbar.

---

1) Bray, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 569 (1906).

2) Bredig und Fraenkel, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 525 (1905); Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 202 (1907); Spitalsky, Zeitschr. f. anorg. Chemie **54**, 278 (1907).

3) Henry, Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 96 (1892).

4) Holmberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 587 (1912).

Dasselbe ist bei der von Holmberg[1]) studierten Reaktion zwischen Kaliumxanthogenat und Chloracetamid der Fall. Die Reaktion, die folgendermassen verläuft:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} + CS\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown S^- \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2S_2COC_2H_5 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} + Cl^-$$

gehorcht dem bimolekularen Schema, und zeigt selbst bei der hohen Salzkonzentration 0·4 norm. keine Salzwirkung.

5. Reaktionen mit grosser Salzwirkung.

Während die im vorigen Kapitel behandelten Reaktionen mit kleiner Salzwirkung wahrscheinlich alle primär als Reaktionen zwischen einem Ion und Neutralmolekülen gedeutet werden können, finden wir in Reaktionen, die zwischen lauter Ionen stattfinden, eine Salzwirkung oder einen Konzentrationseinfluss von einer höheren Grössenordnung. Wir haben in diesem Verhalten eine Erklärung, dass solche Reaktionen nur in wenigen Fällen reaktionskinetisch wirklich gedeutet sind.

Die Reaktion zwischen Persulfat und Jodiden. Diese von Price[2]) eingehend studierte Reaktion bietet für den Verlauf eines von starker Salzwirkung charakterisierten Vorganges ein typisches Beispiel dar.

Stöchiometrisch verläuft die Reaktion in folgender Weise:

$$S_2O_8^{--} + 2J^- \rightarrow 2SO_4^{--} + J_2,$$

also ohne Änderung der äquivalent-norm. Ionenkonzentration. Den primären Vorgang versuchte Price durch Bestimmung der Reaktionsordnung durch Thiosulfattitrierung der verschiedenen Mischungen der reagierenden Komponenten zu ermitteln. Es stellte sich dadurch bei jedem einzelnen Versuch eine durch gute Konstanz gekennzeichnete Reaktion zweiter Ordnung heraus. Die Reaktionskonstanten waren aber von der anfänglichen Zusammensetzung der Mischungen in hohem Masse abhängig, wie es aus den Zahlen der nachstehenden Tabelle 4 hervorgeht.

c_P und c_J bedeuten Anfangs-Äquivalentnormalität von Persulfat bzw. Kaliumjodid in den Mischungen, und k ist die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung. In der vierten Kolonne habe ich unter c_t die Totalionenkonzentration in Äquivalenten angeführt. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Totalionenkonzentration ist unverkennbar und zeigt sich als starke, positive Salzwirkung. Es

---

[1]) Holmberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 385 (1914).

[2]) T. S. Price, Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 474 (1898).

ist auch aus den Zahlen deutlich ersichtlich, dass nur c_t, aber nicht das Verhältnis der beiden Konzentrationen von Bedeutung ist.

Tabelle 4.

c_P	c_y	k	c_t
$^1/_{30}$	$^1/_{30}$	76	0·067
$^1/_{40}$	$^1/_{40}$	66	0·050
$^1/_{50}$	$^1/_{50}$	61	0·040
$^1/_{60}$	$^1/_{60}$	58	0·033
$^1/_{70}$	$^1/_{70}$	53	0·028
$^1/_{80}$	$^1/_{80}$	50	0·025
$^1/_{40}$	$^1/_{60}$	61	0·042
$^1/_{60}$	$^1/_{40}$	62	0·042
$^1/_{40}$	$^1/_{80}$	60	0·038
$^1/_{80}$	$^1/_{40}$	58	0·038

Wir wollen zunächst an der Hand unserer Theorie die Erklärung der variierenden Reaktionskonstanten geben. Als primäre Reaktion wollen wir die folgende annehmen:

$$S_2O_8^{--} + y^- \rightarrow (S_2O_8, y)^{---}$$

deren Geschwindigkeit somit durch den Ausdruck:

$$h = k c_{S_2O_8^{--}} c_{y^-} \frac{f_2 f_1}{f_3}$$

bestimmt wird, wo f_1, f_2 und f_3 wie gewöhnlich die Aktivitätskoeffizienten von mono-, di- und trivalenten Ionen bedeuten. Ein einfacher Reaktionsverlauf zweiter Ordnung ist nach dieser Formel nur zu erwarten, so lange der reaktionskinetische Aktivitätsfaktor $F = \frac{f_1 f_2}{f_3}$ unverändert bleibt, was bei unveränderter Totalionenkonzentration der Fall ist. Verändert sich aber diese, muss sich, wie in Kapitel 3 gezeigt, auch F verändern, und zwar mit steigender Konzentration anwachsen, wie in den Versuchen gefunden. Wenn wir die Werte von F bei $c = 0{\cdot}02$ und $c = 0{\cdot}01$ extrapolieren, finden wir $\frac{F_{0\cdot 1}}{F_{0\cdot 02}} = 2{\cdot}0$, während sich aus der Tabelle 3 der theoretische Wert 1·8 ergibt. Auch in quantitativer Hinsicht lässt die Übereinstimmung also nichts zu wünschen übrig.

Die ausserordentlich starke Veränderung der Geschwindigkeitskonstante bei der verhältnismässig geringen Konzentrationsänderung von $^1/_{40}$ bis $^1/_{15}$ norm. findet also nach unserer Theorie eine einfache Erklärung. Andererseits ersehen wir, dass eine Nichtberücksichtigung

der nach dieser Theorie obwaltenten Verhältnisse natürlich die eindeutige Feststellung der Kinetik der Reaktion und somit auch der Reaktionsordnung ausschliesst. Die von Price unter verschiedenen Versuchsbedingungen gefundene Reaktionsordnung des hier betrachteten Vorgangs zeigte sich dann auch von der gewählten Methode in hohem Masse abhängig. Es kann deshalb nicht wundernehmen, dass die Ergebnisse von dem Verfasser nicht unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt gebracht werden konnten.

Reaktion zwischen Silberacetat und Natriumformiat. Dieser von Noyes und Cottle[1]) untersuchte Vorgang verläuft nach diesen Autoren folgendermassen:

$$2\,Ag^+ + HCOO^- \rightarrow 2\,Ag + CO_2 + H^+$$

und befolgt annähernd das Reaktionsschema dritter Ordnung.

Die Betrachtung der mitgeteilten Daten lehrt, dass zwar für eine gegebene Mischung der reagierenden Salze die Reaktionskonstante annähernd konstant ist, dass aber, wie im vorigen Falle, die Änderung der Anfangskonzentration eine bedeutende Rolle spielt. Um dies zu zeigen, habe ich die Versuchsergebnisse tabellarisch zusammengestellt:

Tabelle 5.

c_F	c_{Ag}	$\frac{c_F}{c_{Ag}}$	K	K'	c_t
0·1	0·1	1·0	31·1	1·00	0·2
0·05	0·05	1·0	37·4	1·20	0·1
0·025	0·025	1·0	43·7	1·41	0·05
0·1	0·05	2·0	35·6	1·15	0·15
0·05	0·025	2·0	42·3	1·35	0·075
0·05	0·1	0·5	29·8	0·96	0·15
0·025	0·05	0·5	36·9	1·19	0·075

c_F und c_{Ag} sind die Anfangskonzentrationen von Formiat bzw. Silbersalz, K die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion dritter Ordnung, K' dieselbe mit dem ersten K-Wert als Einheit ausgedrückt und c_t die Totalkonzentration. Die Konstanten zeigen somit eine ausgesprochene Abnahme mit steigender Totalsalzkonzentration, d. h. wir haben eine starke negative Salzwirkung, und zwar beträgt die Abnahme etwa 40%, wenn wir von 0·05 zu 0·2 norm. Lösung übergehen.

---

[1]) Noyes und Cottle, Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 579 (1898).

Um dieses zu erklären, schreiben wir für den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang:

$$2Ag^+ + HCO_2^- \rightarrow (2Ag, HCO_2)^+$$

und finden somit:

$$h = kc^2_{Ag^+} c_{HCO_2^-} \frac{f_1^3}{f_1} = kc^2_{Ag^+} c_{HCO_2^-} f_1^2.$$

Dieser Ausdruck verlangt eine negative Salzwirkung und zwar von annähernd der gefundenen Grösse. Von 0·05 zu 0·1 norm. Lösung sinkt die Geschwindigkeit um 20%, während die Zahlen in der Tabelle 2 eine Abnahme um 19% verbürgen. Eine graphische Darstellung der Abhängigkeit zeigt, dass K mit dem Verhältnis $\frac{c_F}{c_{Ag}}$ etwas ansteigt, was in Anbetracht der oftmals ausgesprochenen individuellen Wirkung analoger Salze nichts befremdliches aufweist.

Trotzdem haben wir hier etwas kompliziertere Verhältnisse als im vorigen von Price untersuchten Fall, davon herrührend, dass die bei der Reaktion entstehenden Wasserstoffionen von den Formiationen teilweise gebunden werden müssen. Es ist daher nicht ganz gewiss, dass hier wirklich eine Reaktion dritter Ordnung vorliegt. Sollte sich bei näherer Untersuchung dies verifizieren — den Weg für eine allgemeine exakte Bestimmung der Reaktionsordnung sollen wir unten näher kennen lernen — dann bedeutet dies nicht notwendigerweise einen trimolekularen Vorgang. Denken wir uns nämlich die Reaktion bimolekular zwischen undissoziierten Silberformiat- und Silberionen folgendermassen verlaufend:

$$AgHCOO + Ag^+ \rightarrow (2Ag, HCOO)^+,$$

wodurch die Geschwindigkeit durch

$$h = kc_{Ag\,HCO_2} c_{Ag^+} f_0$$

gegeben wird, und berücksichtigen wir ferner den das Gleichgewicht:

$$AgHCOO \rightleftarrows Ag^+ + HCO_2^-$$

bestimmenden Gleichgewichtsausdruck:

$$c_{Ag\,HCO_2} = k' c_{HCO_2^-} c_{Ag^+} \frac{f_1^2}{f_0}$$

bekommen wir, wie leicht ersichtlich, die für einen trimolekularen Vorgang gültige Gleichung. Es ist also in beiden Fällen eine Reaktion dritter Ordnung zu erwarten und es erweist sich als unmöglich, den wahren Reaktionsmechanismus in dieser Weise aufzuklären[1].

---

[1] Eine ähnliche Betrachtung ist schon von H. Goldschmidt [Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 583 (1908)] angestellt.

Die Holmbergschen Arbeiten, Kationenkatalyse. Wir wollen uns nun den ausgedehnten und wichtigen Studien von Bror Holmberg zuwenden, aus denen eine sehr bedeutungsvolle Stütze für die hier entwickelte Geschwindigkeitstheorie zu entnehmen ist. Ein nicht zu unterschätzender Wert der Holmberg schen Untersuchungen ist die sicher festgestellte Reaktionsordnung der betreffenden Vorgänge, weil wir sonst bei Ionenreaktionen gerade wegen der auftretenden störenden Salzwirkung oftmals in dieser Hinsicht schlecht orientiert sind.

In der ersten Arbeit[1]) beschäftigt sich Holmberg mit der Zersetzung durch Alkalien von den dibrombernsteinsauren Salzen, die stöchiometrisch und kinetisch nach dem Schema:

$$\begin{matrix} CHBr\,COO^{--} \\ | \\ CHBr\,COO \end{matrix} + OH^- \rightarrow \begin{matrix} CH\,.\,COO^{--} \\ \| \\ CBr\,COO \end{matrix} + Br^- + H_2O$$

verläuft. Oder wenn wir die Dibrombernsteinsäure und Bromfumarsäure mit BH_2 bzw. FH_2 bezeichnen:

$$B^{--} + OH^- \rightarrow F^{--} + Br^- + H_2O.$$

Die Geschwindigkeitskonstanten, die bei verschiedenen Konzentrationen der reagierenden Substanzen und auch unter Zusatz von Salzen bestimmt wurden, zeigten eine ausgesprochene Abhängigkeit der Totalkonzentration, wie es aus den folgenden für Natrium als Kation geltenden Zahlen hervorgeht:

Tabelle 6.

m_{BNa_2}	m_{NaOH}	m_{NaCl}	m_{NaNO_3}	$m_{Na_2SO_4}$	c_t	k
0·01222	0·01222	—	—	—	0·036	1·51
0·01727	0·01727	—	—	—	0·051	1·64
0·02473	0·02473	—	—	—	0·074	1·85
0·03109	0·03109	—	—	—	0·093	1·85
0·02154	0·02154	—	0·0313	—	0·096	2·08
0·02154	0·02154	—	—	0·0164	0·097	2·13
0·02473	0·02473	0·0354	—	—	0·110	2·11
0·03753	0·03752	—	—	—	0·113	2·07
0·04504	0·02252	—	—	—	0·113	2·19
0·02815	0·05630	—	—	—	0·113	2·19

Um diese Konzentrationsabhängigkeit mit den Forderungen unserer Theorie zu vergleichen, haben wir den theoretischen Geschwindigkeits-

[1]) Holmberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 147 (1912).

ausdruck aufzustellen. Dem nach unseren Anschauungen als primären anzusehenden Reaktionsschema:

$$B^{--} + OH^{-} \rightarrow (B, OH)^{---}$$

entsprechend lautet der Geschwindigkeitsausdruck:

$$h = k c_{B^{--}} c_{OH^{-}} \frac{f_2 f_1}{f_3}$$

der somit in Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis eine starke positive Salzwirkung, d. h. ein starkes Ansteigen der Geschwindigkeit mit steigender Totalionenkonzentration verlangt. Der Vorgang gehört dem Reaktionstypus II, 1 an, und der Geschwindigkeitsausdruck ist daher mit dem bei der Reaktion zwischen Persulfat und Jodiden angewandten ganz analog. Trotz dem grossen Unterschied in chemischer Hinsicht zeigen sich die Konzentrationsabhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit in beiden Fällen auch sehr ähnlich. Mittels einer kleinen Extrapolation berechnen wir aus den gefundenen Daten das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten 1·6 für 0·1 und 0·02 normale Lösungen, während der theoretische Wert von $\frac{F_{0\cdot 1}}{F_{0\cdot 02}}$ nach der Tabelle 3 gleich 1·8 ist.

Die Änderung der Geschwindigkeit bei diesen mit Natriumsalzen ausgeführten Messungen ist somit in sehr befriedigender Weise mit den durch die Löslichkeitsbestimmungen gefundenen f-Werten in Übereinstimmung. Ausserdem sind aber von Holmberg auch Versuche mit anderen Salzen ausgeführt worden, deren Resultate wir nun kurz betrachten sollen.

Holmberg hat die hier in Rede stehende Erscheinung als Kationenkatalyse bezeichnet. Diese Bezeichnung berechtigt sich daraus, dass bei unveränderter Natur des Kations die Geschwindigkeit nur von der Totalionenkonzentration, aber nicht von der Beschaffenheit der anwesenden Anionen abzuhängen scheint. Jedenfalls ist eine solche Wirkung von untergeordneter Bedeutung. Verändern wir aber das Kation, gehen wir z. B. von Natriumsalzen zu Kaliumsalzen über, so wird dadurch eine Veränderung der Geschwindigkeit verursacht. Besonders gross wird diese Veränderung, wenn Kationen mit höherer Valenz eingeführt werden, indem z. B. Calcium- und Baryumionen eine ausserordentlich beschleunigende Wirkung ausüben.

Diese Resultate finden ihre Erklärung in zwei innerhalb der Aktivitätstheorie der Salze kürzlich aufgestellten Gesetzen. Ersteres[1],

[1]) Brönsted, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 877 (1922).

das als Prinzip der spezifischen Wechselwirkung der Ionen bezeichnet wurde, behauptet, dass in verdünnter Lösung Ionen von gleichem Zeichen sich gegenseitig von ihrer speziellen Natur unabhängig beeinflussen. Da in dem hier diskutierten Beispiel die reagierenden Ionen alle drei Anionen sind, müssen wir nach diesem Prinzipe erwarten, dass die Natur der in der Lösung sich befindlichen Anionen für die Aktivitätskoeffizienten der reagierenden Ionen und somit für die Geschwindigkeit als ohne Bedeutung sich erweisen sollte, so wie es auch von Holmberg gefunden wurde.

Andererseits wurde es durch Löslichkeitsbestimmungen nachgewiesen, dass die Beeinflussung von den Aktivitätskoeffizienten gelöster ungleichnamiger Ionen in sehr wesentlichem Massstabe durch Steigerung der Valenz der beiden Ionen erhöht wird. Individuelle Eigenschaften werden sich in dieser Hinsicht oftmals sehr stark geltend machen, wir können aber behaupten, dass bei derselben Äquivalentkonzentration ein zweiwertiges Kation ein zweiwertiges Anion viel stärker als ein einwertiges beeinflussen wird und dass ein ähnliches Verhalten in noch viel stärkerem Masse für ein dreiwertiges Anion hervortreten wird. Der kinetische Aktivitätsfaktor

$$F = \frac{f_1 f_2}{f_3},$$

der für die Geschwindigkeit der betrachteten Reaktion massgebend ist, und in welchem die f-Koeffizienten sich auf Anionen beziehen, hat hat also einen viel grösseren Wert, wenn zweiwertige Kationen wie Ca^{++} oder Ba^{++} anwesend sind, als wenn die Mischung nur einwertige Kationen von derselben Äquivalentkonzentration enthält, eine Wirkung, die im Abschnitt 3 dieser Abhandlung bei der Einführung der verschiedenen valenztypischen F-Koeffizienten schon berücksichtigt ist. Wir erreichen somit nach den hier besprochenen Gesetzen eine ungezwungene Erklärung der von Holmberg bei der Zersetzung der dibrombernsteinsauren Salze gefundenen Tatsachen[1]).

Es ist aber nicht zu leugnen, dass die gefundenen Beschleunigungen durch Baryum- und besonders durch Calciumionen den theoretischen, dem Reaktionstypus II, 2 entsprechenden Wert bedeutend übersteigen, was jedoch in Betracht des oftmals erwähnten individuellen Einflusses der verschiedenen Ionen nichts befremdliches enthält.

Die in der nämlichen Holmbergschen Arbeit mit den Salzen der Isodichlorbernsteinsäure gewonnenen Resultate sind mit den oben behandelten ganz analog.

[1]) Brönsted und Agnes Petersen, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2265 (1921).

In der zweiten Arbeit[1]) behandelt Holmberg die alkalische Zersetzung der α-β-dibrompropion- und α-β-dibrombuttersauren Salzen. Es handelt sich hier um bimolekulare Reaktionen

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CHBr \\ | \\ COO^- \end{array} + OH^- \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CBr \\ | \\ COO^- \end{array} + Br^- + H_2O$$

und

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ COO^- \end{array} + OH^- \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CBr \\ | \\ COO^- \end{array} + Br^- + H_2O,$$

für welche nach unserer Theorie, und indem mit A^- das einwertige Anion des Anfangssystems in beiden Vorgängen bezeichnet wird, die primäre Reaktion

$$A^- + OH^- \rightarrow (A, OH)^{--}$$

und somit der Geschwindigkeitsausdruck:

$$h = k c_{A^-} c_{OH^-} \frac{f_1^2}{f_2}$$

zu erwarten ist.

Nach dieser Formel berechnet sich eine bedeutende positive Salzwirkung, die jedoch der im Falle der zweibasischen Säuren berechneten nachstehen muss. Der Übergang zu zweiwertigem Kation soll ebenfalls hier von viel kleinerer Wirkung sein.

Folgende Zusammenstellung, deren Zahlen aus den Holmbergschen Daten interpoliert sind, bestätigt diese theoretischen Ergebnisse. Es sind hier die Geschwindigkeitskonstanten in der Gegenwart von *Na*-ionen bei der Konzentration 0·1 und 0·02 norm. und deren Verhältnisse für die beiden angewandten Säuren nebst dem theoretischen $\frac{F_{0\cdot 1}}{F_{0\cdot 02}}$ - Wert angegeben:

Tabelle 7.

	$k_{0\cdot 1}$	$k_{0\cdot 02}$	$\frac{k_{0\cdot 1}}{k_{0\cdot 02}}$	Mittel	$\frac{F_{0\cdot 1}}{F_{0\cdot 02}}$
Dibrompropionsäure	9·2	7·4	1·24	1·21	1·22
Dibrombuttersäure	0·155	0·131	1·18		

[1]) Holmberg, Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 573 (1912).

Im Falle einwertiger Anionen gibt Ersatz der *Na*- durch *Ba*-Ionen eine Vergrösserung von etwa 35% in der Geschwindigkeit, qualitativ und auch annähernd quantitativ mit unserer Theorie übereinstimmend.

In einer späteren Arbeit[1]) untersucht Holmberg die Verseifung der Acetylglycolsäure, die in alkalischer Lösung nach dem einfachen Schema:

$$\begin{matrix} CH_2OAc \\ | \\ COO^- \end{matrix} + OH^- \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COO^- \end{matrix} + AcO^-,$$

wo *Ac* das Acetylradikal bedeutet, verläuft. Die Reaktion ist ihrem Typus nach mit der eben besprochenen Verseifung der dibromsubstituierten einbasischen Säuren analog und muss somit demselben Geschwindigkeitsausdruck:

$$h = kc_{A^-} c_{OH^-} \frac{f_1^2}{f_2}$$

gehorchen. Tatsächlich haben wir nach den Holmbergschen Daten mit derselben Bezeichnungsweise wie in der Tabelle 7 die folgenden Daten:

Tabelle 8.

Kation	$k_{0\cdot 1}$	$k_{0\cdot 02}$	$\frac{k_{0\cdot 1}}{k_{0\cdot 02}}$
Na . . .	3·96	3·23	1·22
Ba . . .	5·0	4·1	1·22

also eine ganz ähnliche Konzentrationswirkung beim Übergang von 0·1 zu 0·02 norm. Lösung. Auch der Einfluss des Umtausches von Na^+ mit Ba^{++} ist von ähnlicher Grösse — etwa 25%.

Die zwischen Kaliumxanthogenat und Chloracetaten verlaufende Reaktion ist gleichfalls von Holmberg[2]) studiert worden. Wir wollen für den dem Schema der zweiten Ordnung folgenden Vorgang die einfache Reaktionsgleichung:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COO^- \end{matrix} + CS\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown S^- \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2S_2COC_2H_5 \\ | \\ COO^- \end{matrix} + Cl^-$$

annehmen. In Übereinstimmung hiermit zeigt sich eine starke positive Salzwirkung, indem die Geschwindigkeitskonstante von 0·1 zu 0·5 norm. K^+-Lösung sich um 50% vermehrt, in charakteristischem Gegensatz

[1]) Holmberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 451 (1913).
[2]) Holmberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 385 (1914).

zum oben besprochenen, sonst analogen Vorgang zwischen Kaliumxanthogenat und Chloracetamid, der, wie es zu erwarten war, keine Salzwirkung zeigte.

Schliesslich seien erwähnt die Untersuchungen Holmbergs über die Zersetzung der Jodessigsäure. Es wurde teils die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung[1])

$$CH_2y \,.\, COO^- + OH^- \rightarrow CH_2OH \,.\, COO^- + y^-$$

mit $NaOH$ und $Ba(OH)_2$, teils die Umwandlung in Rhodanessigsäure[2]) untersucht. Erstgenannter Vorgang zeigt, wie es zu erwarten ist, positive Salzwirkung, wenn auch der Konzentrationseinfluss im Falle des Natriumhydroxyds kleiner ausfällt, als in den anderen analogen Fällen[3]). Die bedeutend stärkere Wirkung der Baryumionen ist der Theorie entsprechend.

Die Umwandlung der Jodessigsäure in Rhodanessigsäure bietet interessante Verhältnisse dar. Die Reaktion wurde zuerst in neutraler Lösung untersucht, wo sie nach dem folgenden Schema verläuft:

$$CH_2y \cdot COO^- + Rh^- \rightarrow CH_2RhCOO^- + y^-.$$

Es zeigte sich hier die normale starke Salzwirkung, wovon die folgenden Daten einen Eindruck geben.

Tabelle 9.

c	k_{K^+}	k_{Na^+}	$k_{Ba^{++}}$
0·2	1·94	1·89	2·35
0·1	1·65	1·64	2·05
0·05	1·43	1·48	1·82
0·025	1·29	—	1·61
0·02	(1·25)	(1·34)	(1·54)

Die Daten für 0·02 norm. Lösung sind extrapoliert. Für die drei angewandten Kationen ergibt sich das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei 0·1 und 0·02 norm. Lösung bzw. zu

$$\frac{k_{0\cdot1}}{k_{0\cdot02}} = 1\cdot32, \quad 1\cdot23 \text{ und } 1\cdot33$$

und ferner finden wir:

$$\frac{k_{Ba^{++}}}{k_{Na^+}} = \text{etwa } 1\cdot2$$

1) Holmberg, Meddelanden fr. K. Vetenskapsakad. Nobelinst. **5**, Nr. 11 (1919).

2) Holmberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 134 (1921).

3) Es hat den Anschein, als wäre der experimentelle Geschwindigkeitswert bei 0·05 norm. Lösung etwas zu gross ausgefallen.

Zahlen, die den für analoge Vorgänge früher gefundenen Zahlen und somit auch dem Geschwindigkeitsausdruck

$$h = k\, c_{CH_2y.COO^-}\, c_{Rh^-}\, \frac{f_1^2}{f_2}$$

recht gut entsprechen.

In stark saurer Lösung muss man dagegen den Vorgang:

$$CH_2yCOOH + Rh^- \rightarrow CH_2RhCOOH + y^-$$

als primär ansehen und daher als gültigen Ausdruck der Geschwindigkeit den folgenden:

$$h = k\, c_{CH_2yCOOH}\, c_{Rh^-}\, f_0$$

erwarten. Die Theorie verlangt also hier eine Reaktion des Typus 0, d. h. normalen Reaktionsverlauf, und tatsächlich wurden von Holmberg bei den Kationenkonzentrationen c_{H^+} und c_{K^+} und der Totalionenkonzentration c_t die folgenden Geschwindigkeitskonstanten gemessen:

Tabelle 10.

c_{H^+}	c_{K^+}	c_t	k
0·1	0·1	0·2	5·71
0·1	0·05	0·15	5·69
0·1	0·025	0·125	5·75
0·05	0·05	0·1	5·67
0·025	0·025	0·05	5·76
0·1	0·2	0·3	5·71
0·05	0·2	0·25	5·75
		Mittel:	5·72

also Konstanten, die von der Natur und Konzentration der Salzlösung praktisch unabhängig sind.

Sonstige Reaktionen. Es ist unnötig, hier die zahlreichen Untersuchungen zu betrachten, die sonst im Gebiete der Reaktionskinetik der Salzlösungen ausgeführt worden sind. In vielen Fällen ist es nicht möglich bestimmte Folgerungen zu ziehen, indem entweder die Versuche ohne genügende Änderung der totalen Konzentration durchgeführt waren, oder auch kompliziertere Reaktionen, mit ungenügend aufgeklärten Dissoziations- oder Hydrolysenverhältnissen vorlagen. Es ist dies z. B. mit dem als Beispiel einer trimolekularen Reaktion klassisch gewordenen Vorgang zwischen Ferri- und Stannochlorid[1]) der Fall. Um die Reaktionsordnung eines solchen Vorganges

[1]) A. A. Noyes, Zeitschr. f. physik. Chemie 16, 546 (1895).

zu bestimmen, sollen wir unsere Aufmerksamkeit nicht auf die bestmögliche Konstanz der verschiedenen, in gewöhnlicher Weise ermittelten Reaktionskonstanten richten, sondern vielmehr berücksichtigen, dass dieselben, nach unseren hier entwickelten Gesichtspunkten, gar keine Konstanten sein sollen. Möglicherweise wird es sich aus einer solchen Betrachtung ergeben, dass wir es hier nicht mit einer dreimolekularen Reaktion zu tun haben. Die Behandlung derselben auf Grundlage der vorliegenden Versuche wird aber durch den Umstand erschwert, dass der chemische Charakter der reagierenden Ionen und besonders der Reaktionsprodukte nicht genügend bekannt ist, um eine Berechnung oder Schätzung der Salzwirkung durchführen zu können.

Auch in den oftmals studierten Reaktionen zwischen den verschiedenen Halogenwasserstoff- und Halogensauerstoffsäuren[1]) begegnen uns Schwierigkeiten für die Anwendung unserer Theorie. Der Reaktionsmechanismus ist in den meisten Fällen nicht sicher festgestellt und die Ergebnisse der verschiedenen Forscher nicht selten einander widerstreitend. Für mehrere der Reaktionen sind auffallend hohe Reaktionsordnungen behauptet, so in dem von Luther und Mac Dougall[2]) untersuchten Vorgang zwischen Salzsäure und Chlorsäure, einem Vorgang achter Ordnung. Hohe Konzentration und relativ kleine Konzentrationsänderung in den einschlägigen Versuchen machen solche Resultate unsicher. Wenn die Ionenkonzentration wie in der letzterwähnten Arbeit z. B. von 1·5 zu 2·0 normal geändert wird, braucht dies einer Aktivitätsänderung im gleichen Verhältnis gar nicht zu entsprechen, so dass aus der entsprechenden scheinbaren Befolgung des Massenwirkungsgesetzes nichts zu schliessen ist.

Um diese Reaktionen für unsere Theorie nutzbar zu machen, bedürfen sämtliche einer gründlichen experimentellen Revision auf Boden der hier entwickelten Gesichtspunkte.

Es seien schliesslich einige qualitative Versuche angeführt, die ich angestellt habe, um das Zeichen der Salzwirkung in einigen Reaktionen, wo ein grosser Effekt zu erwarten war, ausfindig zu machen und mit den Forderungen der Theorie zu vergleichen.

---

[1]) Siehe z. B. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 127 (1888), Meyerhoffer, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 585 (1888), Burchards, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 796 (1888), Magnanini, Gazetta Chimica italiana **20**, 390 (1890), A. A. Noyes, Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 118 (1895) und **19**, 599 (1896), Judson and Walker, Trans. Chem. Soc. **73**, 410 (1898).

[2]) Luther und Mac Dougall, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 199 (1908).

Die Resultate sind unten tabellarisch zusammengestellt. Erste Kolonne enthält die reagierenden Ionen, nach der mutmasslichen kinetischen Reaktionsgleichung. In zweiter Kolonne ist das zugefügte Salz und in dritter das Zeichen der gefundenen Salzwirkung angeführt. Die Konzentrationen der reagierenden Ionen waren von der Grössenordnung 0·01 mol., die der zugefügten Salze 0·1 mol.

Tabelle 11.

I	II	III
1. $Co(NH_3)_5H_2O^{+++} + NO_2^-$	KNO_3	—
2. $Fe^{+++} + y^-$	KCl	—
3. $S_2O_8^{--} + S_2O_3^{--}$	KNO_3	+
4. $S_2O_8^{--} + FeCy_6^{----}$	KNO_3	+
5. $Fe^{+++} + Sn^{++}$	KCl	+

Die Reaktionen 2, 4 und 5 sind wohlbekannt. Die Reaktion 1 ist die Umwandlung von Aquopentaminkoboltsatz in Xanthosalz:

$$Co(NH_3)_5H_2O^{+++} + NO_2^- \rightarrow Co(NH_3)_5NO_2^{++} + H_2O,$$

die leicht durch die Farbenänderung von rot in gelb zu folgen ist. Sie verläuft bei 75° mit gut messbarer Geschwindigkeit. Die Natur der Reaktion 3 ist nicht näher aufgeklärt.

In den beiden ersten Reaktionen haben wir Reaktionen zwischen Ionen .von verschiedenem Zeichen und müssen somit eine negative Salzwirkung erwarten. In den drei letzten Reaktionen dagegen, wo die reagierenden Ionen von gleichem Zeichen sind, verlangt die Theorie positive Wirkung. In allen Fällen zeigte sich ein grosser Effekt in der erwarteten Richtung.

6. Schlussbemerkungen.

Das Resultat des in den beiden letzten Kapiteln hervorgeführten Tatsachenmaterials ist wohl als eine gute experimentelle Bestätigung der entwickelten Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit zu betrachten. Diese Bestätigung ist vorläufig nur in dem wichtigen Gebiete der Salzlösungen gesucht, weil die für die Anwendung der Theorie bedeutsamen Faktoren hier am schärfsten hervortreten und am besten bekannt sind. Sie hat sich daher auch im vorigen speziell als eine Theorie der Salzwirkung entwickelt. Bei der Ableitung unserer kinetischen Gleichungen haben wir aber von diesen speziellen Vorstellungen über das chemische System keinen Gebrauch gemacht,

und die nämlichen Gesichtspunkte sind daher — wie schon oben betont — von allgemeiner Bedeutung.

Es wird vielleicht nützlich sein, die Voraussetzungen für die Einführung eines **kinetischen Aktivitätsfaktors** F, wodurch ja der wesentliche Inhalt unserer Anschauungen formuliert worden ist, besonders zu präzisieren. Wenn wir statt des gewöhnlichen für die Reaktion $A + B \rightarrow$ angewandten Geschwindigkeitsausdrucks:

$$h = k c_A c_B$$

den modifizierten Ausdruck:

$$h = k c_A c_B F = k c_A c_B \frac{f_A f_B}{f_{(A,B)}}$$

als den wahrscheinlich allgemein gültigen eingeführt haben, so liegen hierfür teilweise rein thermodynamische Betrachtungen zugrunde, indem wir durch Berücksichtigung der Gesetze des chemischen Gleichgewichts ableiten können, dass die Konzentration c durch Aktivität ξ oder cf ersetzt werden muss. Hierzu kommt ferner die Annahme eines Zusammentretens der beiden reagierenden Moleküle zu einem **instabilen kritischen Komplexe**, dessen Ladungszahl die algebraische Summe der Ladungszahlen der Komponenten ist, und dessen Aktivitätskoeffizient in gleicher Weise wie der der normalen Ionen von dem Medium abhängt. Schliesslich involviert die Einführung des Faktors F, dass die Geschwindigkeit der Bildung des kritischen Komplexes:

$$A + B \rightarrow (A, B)$$

— was der Geschwindigkeit des betrachteten Vorgangs gleich ist — mit dem Aktivitätskoeffizienten von (A, B) umgekehrt proportional ist. Diese Annahme ist in voller Analogie mit der thermodynamisch notwendigen direkten Proportionalität der Geschwindigkeit mit den Aktivitätskoeffizienten des Anfangssystems $A + B$.

Es muss hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Geschwindigkeitsgesetze formell ebensogut durch die Annahme dargestellt werden können, dass statt des kritischen Komplexes eine stabile Verbindung AB in geringer Menge gebildet wurde. Diese Verbindung, deren Menge durch das thermodynamische Massenwirkungsgesetz geregelt werden musste, sollte dann etwa nach einer Reaktion der ersten Ordnung zerfallen. Die beiden Annahmen würden zur Erklärung der Konzentrations- und Salzwirkung mit gleichem Erfolg herangezogen werden können, ganz so wie es mit den von **Marcellin**[1]) und **Arrhe-**

[1]) **Marcellin**, Ann. d. Physik **3** [9], 120 (1915).

nius[1]) gegebenen und in ganz analoger Weise differierenden Deutungen der Temperaturkoeffizienten der Fall ist. Weil aber die Bildung von kritischen Komplexen eigentlich, kinetisch betrachtet, als eine notwendige Bedingung für eine durch Zusammenstösse von Molekülen hervorgerufene Reaktion betrachtet werden kann und somit unter allen Umständen festgehalten werden muss, ist die weitere Annahme der Existenz von intermediären stabilen Komplexen als überflüssig zu bezeichnen, wenn nicht ihre Richtigkeit aus anderen Gründen wahrscheinlich gemacht werden kann.

Dies scheint aber unter speziellen Umständen der Fall zu sein. Die Frage ist schon im vorigen berührt worden, soll aber hier kurz verdeutlicht werden. Wenn es sich z. B. gezeigt hat, dass die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Bromsäure[2]):

$$2\,H^- + y^- + BrO_3^- \rightarrow HyO + HBrO_2$$

als eine Reaktion vierter Ordnung verläuft, so dürfen wir daraus nicht auf eine quadrimolekulare Reaktion[3]) schliessen, weil eine solche kinetisch unwahrscheinlich erscheint.

Wir müssen vielmehr annehmen, dass H^+ und y^- einerseits, H^+ und BrO_3^- andererseits zu stabilen Komplexen zusammentreten, die in sehr geringer Konzentration mit den entsprechenden Ionen im Gleichgewicht sind. Zwischen diesen Komplexen, d. h. den undissoziierten Säuremolekülen, findet dann die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion statt. Es ist leicht einzusehen, dass wir mit dieser Annahme zu demselben Reaktionsausdruck gelangen, als wenn ein quadrimolekularer Vorgang vorausgesetzt würde.

Eine derartige Interpretation der kinetischen Erscheinungen wird in den einfacheren Fällen nicht notwendig sein. Wir müssen in den bimolekulären Reaktionen direkt mit den kritischen Komplexen und ihren Aktivitätskoeffizienten rechnen. Vielleicht sind gerade kinetische Untersuchungen nach den hier entwickelten Gesichtspunkten befähigt, über die Eigenschaften dieser kurzlebigen Komplexe etwas Licht zu werfen.

Thermodynamisch lässt sich folgendes zeigen. Laufen zwei ge-

---

1) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 226 (1889).

2) A. A. Noyes, Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 118 (1895); 19, 599 (1896). Abel, Artikel Brom in Abegg-Auerbach-Handbuch S. 313.

3) Die Bezeichnungen: Reaktion von n-ter Ordnung und n-molekulare Reaktion sind hier in wesentlicher Übereinstimmung mit dem Vorschlag von Noyes (Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 118 [1895]) angewandt.

schwindigkeitsbestimmende Vorgänge gegeneinander, haben wir bei eintretendem Gleichgewicht:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

nach dem thermodynamischen Massenwirkungsgesetz:

$$c_A c_B f_A f_B = k c_C c_D f_C f_D$$

wo k eine Konstante bedeutet.

Hieraus ergibt sich allgemein für die Geschwindigkeiten:

$$h_1 = k_1 c_A c_B f_A f_B$$

$$h_2 = k_2 c_C c_D f_C f_D$$

wo k_1 und k_2 zwei Grössen mit einem konstanten Verhältnis sind. Nach unserer Theorie ist:

$$k_1 = \frac{K_1}{f_{(A, B)}}$$

$$k_2 = \frac{K_2}{f_{(C, D)}}$$

wo K_1 und K_2 Konstanten bedeuten, und wir bekommen somit:

$$\frac{f_{(A, B)}}{f_{(C, D)}} = \text{konstant.}$$

Diese Gleichung kann aber nur allgemeine Gültigkeit haben, wenn $(A, B) = (C, D)$, d. h. wenn die kristischen Komplexe der beiden reziproken Vorgänge identisch sind.

Dieses Resultat, das übrigens von der speziellen Form der Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und den Aktivitätskoeffizienten der kritischen Komplexe unabhängig ist, ist mit unserer Auffassung dieser als Komplexe von maximaler Instabilität in bester Übereinstimmung. Es stimmt auch mit den Marcellinschen Ansichten[1]), nach den die kritischen Energien von der Richtung der Reaktion unabhängig sind.

Haben wir somit gesehen, in wie hohem Masse die Aktivitätskoeffizienten der in der unmittelbaren kinetischen Reaktion beteiligten Ionen und Ionkomplexe für die kinetischen Erscheinungen in Salzlösungen von Bedeutung sind, so verschafft uns diese Erkennung — worauf schliesslich aufmerksam gemacht werden soll — auch die Mittel in die Hände, die reaktionskinetischen Anomalien zu beseitigen. Gerade so wie alle Ionengleichgewichte dem einfachen Gasgesetze unterworfen sind, wenn sie in konzentrierten Salzlösungen als Lösungs-

1) Marcellin, Ann. d. Physik 3 [9], 120 (1915).

mittel sich einstellen können[1]), müssen wir nämlich erwarten, dass auch die einfachen Geschwindigkeitsgesetze gelten müssen unter den gleichen Bedingungen, d. h. wenn die Reaktionen in einer indifferenten, starken Salzlösung verlaufen.

Ändern sich die Ionenkonzentrationen in einer als Lösungsmittel dienenden starken Salzlösung, bleiben die Aktivitätskoeffizienten und somit die kinetischen Aktivitätsfaktoren unverändert. Wir haben dann den S. 171—172 erwähnten wichtigen Speziallfall, und es muss unter solchen Umständen möglich sein, den Reaktionsverlauf zu verfolgen und die Reaktionsordnung zu bestimmen, ungestört von den sonst auftretenden kinetischen Anomalien.

Zusammenfassung.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit über die Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen sind die folgenden:

1. Chemische Reaktionen zwischen neutralen Molekülen unter sich oder zwischen neutralen Molekülen und Ionen sind normal, d. h. sie gehorchen sehr annähernd dem gewöhnlichen Konzentrations-Massenwirkungsgesetz und sind unempfindlich oder wenig empfindlich einem Neutralsalzzusatze gegenüber.

2. Reaktionen zwischen Ionen sind anormal, d. h. die Geschwindigkeitskonstante ist in hohem Masse von der Konzentration der reagierenden Ionen und von der Konzentration eines zugesetzten Neutralsalzes abhängig.

3. In den gewöhnlichen reaktionskinetischen Gleichungen sind aus thermodynamischen Gründen die Konzentrationen (oder osmotischen Partialdrücke) durch die Aktivitäten zu ersetzen. Die so erhaltenen Gleichungen sind gültig, wenn die Aktivitäten allein geändert werden.

4. Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion einer chemischen Umwandlung besteht in der Bildung instabiler kritischer Komplexe im Sinne Marcellins. Die elektrischen Ladungen derselben sind als algebraische Summe der Ladungen der reagierenden Molekülgattungen zu berechnen.

5. Die unter 1. genannten Gesetzmässigkeiten und die unter 2. genannten Anomalien erklären sich aus der Annahme, dass die Geschwindigkeit mit dem Aktivitätskoeffizienten des kritischen Komplexes

[1]) Brönsted, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Medd. 3 Nr. 9 (1920). Trans. Chem. Soc. 119, 574 (1921).

umgekehrt proportional sind, und dass diese in derselben Weise von Änderungen in der Salzkonzentration wie gewöhnliche Ionen beeinflusst werden.

6. Die für die Berechnung der Geschwindigkeitsanomalien notwendigen Daten, Aktivitätskoeffizienten betreffend, sind am einfachsten aus Löslichkeitsmessungen an schwerlöslichen Salzen in ungleichionigen Lösungsmitteln zu entnehmen.

7. Die in dieser Weise gefundene Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von Ionen verschiedener Typen ermöglicht eine numerische Berechnung der Grösse der Salzwirkung, d. h. der kinetischen Anomalien für die verschiedenen Reaktionstypen. Auf dieser Grundlage ergibt sich das folgende theoretische Resultat:

8. In Reaktionen zwischen Ionen von gleichem Zeichen ist die Salzwirkung positiv, d. h. die Reaktion wird von steigender Salzkonzentration beschleunigt. Sind die reagierenden Ionen dagegen von verschiedenem Zeichen, ist die Salzwirkung negativ, d. h. die Reaktion wird von steigender Salzkonzentration retardiert.

9. Die theoretischen Ergebnisse wurden in einer grossen Anzahl von chemischen Reaktionen in Lösungen, und zwar oftmals auch quantitativ, bestätigt gefunden.

10. Die reaktionskinetischen Anomalien sind — so wie auch die statischen — durch Verwendung einer konzentrierten Lösung eines indifferenten Salzes als Lösungsmittel zu beseitigen.

Kopenhagen, Physikalisch-chemisches Laboratorium
der technischen Hochschule.
Mai 1922.

Bücherschau.

Die deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München. Zweiter Jahresbericht, erstattet vom Direktor Th. Paul. 19 Seiten, München 1922. — **Neue Wege der Lebensmittelchemie.** Ein Beitrag zur Volksernährung von Th. Paul. Verh. d. Ges. d. Naturf. u. Ärzte, Sonderdruck, 27 Seiten, Leipzig 1921.

Im Jahre 1919 gelang es dem hervorragenden Forscher und Organisator Th. Paul, dem wir u. a. das vorbildliche Deutsche Bäderbuch verdanken, einen langgehegten Plan zu verwirklichen, der auf eine wissenschaftliche Rationalisierung des wichtigsten weil elementarsten aller Gewerbe, des Nahrungsgewerbes hinausgeht. Zu diesem Zweck hatte er die Begründung einer Hauptstelle für die Forschung auf dem Gebiet der Nahrungsmittelchemie ins Auge gefasst, unermüdlich den Gedanken verbreitet und die Mittel gesammelt, um eine solche Stelle, zunächst im Anschluss an die Anstalt für angewandte Chemie bei der Universität München, später im eigenen Heim zu gründen. Trotz der sehr grossen Schwierigkeiten, welche die letzten Jahre in steigendem Masse der wissenschaftlichen Arbeit entgegengestellt haben, hat die unermüdliche Tatkraft des Gründers doch bereits ein erhebliches Stück Arbeit fertig gebracht. Die wissenschaftliche Tätigkeit ist organisiert, eine ganze Reihe von ausgeführten Arbeiten legt Zeugnis für die Fruchtbarkeit des Grundgedankens ab, ein Bauplatz für das künftige Haus ist beschafft. Die allgemeine wirtschaftliche Notlage, verschärft durch das Missverhältnis zwischen der Löhnung der Arbeiterschaft und der dafür geleisteten Arbeit, drückt mit besonderer Härte auf die junge Anstalt und erzwingt bei wachsender innerer Triebkraft eine zunehmende äussere Einschränkung.

Nun hat dem Berichterstatter eine lange praktische Erfahrung gezeigt, dass man einen grossen Teil der äusseren wissenschaftlichen Hilfsmittel durch innere ersetzen kann. Je länger und eindringlicher man über ein Problem nachdenkt, um so einfacher werden die Versuche, die zu seiner Lösung erforderlich sind. In der Zeit vor dem Kriege, wo die äusseren Mittel leicht und reichlich zu Gebote standen, sind daher vielfach Untersuchungen angestellt worden, die vorher nur wenig denkerisch bearbeitet worden waren und deshalb einen unverhältnismässig grossen technischen Aufwand erforderten, ohne ein entsprechendes wissenschaftliches Ergebnis zu leisten. Es wird vielleicht zur Gesundung unserer Arbeit beitragen, wenn der äussere Notstand uns zu einer Steigerung der inneren Arbeitsmittel zwingt.

An den Arbeiten der Anstalt haben kolloidchemische Untersuchungen einen erheblichen Anteil. Tatsächlich befinden sich die organischen Stoffe der Nahrungsmittel ganz vorwiegend im kolloiden Zustand und die uralten Techniken des Bratens, Backens und Brauens beruhen vielfach auf den entsprechenden Eigenschaften und Vorgängen. Erinnert man sich, dass der Begründer der Anstalt seine wissenschaftliche Entwicklung inmitten des Aufstiegs der klassischen physikalischen Chemie genommen hat, so bietet die Energie, mit welcher er dies neue Denk- und Arbeitsmittel unserer Wissenschaft seinen allgemeinen Bestrebungen dienstbar gemacht hat, eine sichere Gewähr für die Grosszügigkeit, mit der er die Arbeiten seiner Anstalt zu organisieren weiss.

Zum Schluss braucht kaum noch die unabsehbare praktische Bedeutung dieser Forschungen betont zu werden. Die Erfahrungen der letzten Jahre haben die Notwendigkeit bewiesen, die Energiewirtschaft Deutschlands unbedingt auf eigene Füsse zu stellen. Von allen Energieformen aber ist die chemische der Nahrungsmittel die unentbehrlichste, unmittelbar und täglich notwendigste. Hier durch die Mittel der Wissenschaft die Erzeugung zu heben, die Verarbeitung zu verbessern, die Aufbewahrung zu sichern, ist eine Lebensfrage erster Ordnung. *W. O.*